



Produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea

Maria José Fernandes Sampaio

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para
obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química*

Orientado por
Professor Helder Teixeira Gomes

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

Bragança
2008

Agradecimentos

Ao Professor Helder Gomes, meu orientador, que me apoiou desde o início na realização deste trabalho; pela sua paciência, dedicação, compreensão e, acima de tudo, por tudo aquilo que me transmitiu, tanto a nível académico como humano.

Às técnicas dos laboratórios, Paula Plasencia e Maria João Afonso e, pela sua disponibilidade durante a realização deste trabalho.

Ao Doutor Adrián, investigador do Laboratório de Catálise e Materiais – FEUP, pela sua disponibilidade no tratamento do carvão activado Norit C-Gran.

A toda a minha família, em especial aos meus pais e aos meus irmãos, ao meu namorado e aos meus amigos, por estarem sempre presentes, por me ouvirem e por me compreenderem quando estive ausente.

Resumo

Devido à limitada disponibilidade de novas reservas petrolíferas e ao consequente aumento dos preços do petróleo na última década, a procura de biocombustíveis tem vindo a ser alvo de intensa investigação. O biodiesel parece ser o melhor candidato a substituto do diesel convencional, uma vez que é ambientalmente sustentável e facilmente produzido por transesterificação de triglicéridos com metanol, usando catalisadores homogéneos alcalinos ou ácidos.

Para ultrapassar as desvantagens inerentes à utilização da catálise homogénea, nomeadamente, a neutralização do catalisador e sua separação do produto final, nos últimos anos, tem vindo a ser propostos sistemas catalíticos heterogéneos. Os catalisadores heterogéneos surgem como uma alternativa desejável para otimizar a síntese de biodiesel.

Neste contexto, este trabalho teve como objectivo o estudo da performance de catalisadores sólidos com características ácidas. Foram testados diferentes materiais na reacção de transesterificação do triacetato de glicerol (triglicérido modelo), nomeadamente, resinas contendo grupos sulfónicos (Amberlyst-15 e Nafion SAC-13) e carvões activados com diferentes químicas superficiais. A reacção realizou-se num reactor batch, definindo-se como condições padrão, uma temperatura de 323 K, uma razão molar triacetato de glicerol:metanol de 1:6 e uma concentração de catalisador sólido de 20 g/L.

Os catalisadores Amberlyst-15 e Nafion SAC-13 apresentaram uma elevada actividade na reacção de transesterificação, similar à obtida usando H_2SO_4 . No entanto, comparado com o NaOH, a sua actividade é bastante inferior. Os carvões activados, sem tratamento específico para aumentar a sua acidez superficial, revelaram-se completamente inactivos nas condições padrão empregues.

As variáveis pertinentes do processo foram estudadas utilizando a resina Amberlyst-15 como catalisador. A presença de grupos ácidos $-\text{SO}_3\text{H}$, o baixo valor de PZC (ponto de carga zero) e a elevada concentração de centros activos ácidos parece ser determinante na eficiência catalítica da Amberlyst-15. Com o objectivo de introduzir grupos ácidos na superfície dos materiais de carvão testados, procedeu-se ao seu tratamento com H_2SO_4 e HNO_3 . Após o tratamento, verificou-se que os carvões se tornam activos para a produção de biodiesel, contudo com baixa actividade, quando comparada com a actividade apresentada pela Amberlyst-15.

Palavras – Chave: Biodiesel; Transesterificação; Catalisadores heterogéneos; Carvão Activado.

Abstract

Because of the restricted availability of new petroleum reserves and the consequent crude's rise in price in the last decade the search of green fuels has been subject of intense research. Currently, biodiesel seems to be the best candidate to substitute candidate of conventional diesel, since it is environmentally sustainable and easily produced by transesterification of triglycerides with methanol, using homogeneous alkali or acid catalysts.

In order to overcome the problems presented by homogeneous catalytic systems, namely the need for catalyst neutralization and their separation from the final product, in the last years heterogeneous catalysts have been suggested. Heterogeneous catalysts are desired alternatives to optimize the biodiesel synthesis.

In this context, the purpose of this work was to investigate the performance of solid acid catalysts. Different materials were tested in the transesterification of glycerol triacetate (triglycerides model) namely resins containing sulfonic acid groups (Amberlyst-15 and Nafion SAC-13) and activated carbon with different superficial chemistry. The screening reaction runs were carried out at 323 K in a batch reactor, with a glycerol triacetate molar:methanol ratio of 1:6 and a solid catalysts concentration of 2 g/L.

The Amberlyst-15 and Nafion SAC-13 catalysts showed a high activity in the transesterification reaction, similar to the H_2SO_4 one. Never the less, when compared with NaOH, its activity is low. The activated carbons without specific treatment in order to rise its superficial acidity, showed to be completely inactive in the applied conditions.

The process conditions have been studied using the Amberlyst-15 resin as catalyst. The presence of acid groups $-\text{SO}_3\text{H}$, a low PZC (point of zero charge) and the high concentration of active acid sites seems to be determinate to the observed catalytic efficiency of Amberlyst-15. Accordingly, in order to introduce acid groups at the carbon materials surface, they were treated with H_2SO_4 and HNO_3 . After the treatment, it was verified that the activated carbons present activity, although low, when compared with of Amberlyst-15.

Keywords: Biodiesel; Transesterification; Heterogeneous catalysts; Activated Carbon.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Combustíveis Fósseis – O petróleo	1
1.2. Biocombustíveis	3
1.3. Matérias-primas para a Produção de Biodiesel.....	4
1.4. Produção de Biodiesel por Transesterificação	6
1.5. Parâmetros de qualidade do biodiesel	8
1.5.1. Viscosidade e Densidade.....	10
1.6. Catalisadores Homogéneos Usados na Síntese de Biodiesel	11
1.7. Catalisadores Heterogéneos Usados na Síntese de Biodiesel.....	13
1.7.1. Carvão activado – Propriedades	16
1.7.2. Amberlyst-15 – Propriedades.....	19
1.7.3. Nafion SAC-13 – Propriedades	20
1.8. Técnicas de modificação e de caracterização	21
2. Parte Experimental	23
2.1. Técnicas de Tratamento dos Materiais Catalíticos.....	23
2.1.1. Tratamento da Resina Amberlyst-15.....	24
2.1.2. Tratamento com Peróxido de Hidrogénio (H_2O_2)	24
2.1.3. Tratamento com Ácido Nítrico (HNO_3)	24
2.1.4. Tratamento com Ácido Sulfúrico (H_2SO_4).....	24
2.2. Caracterização dos Catalisadores	25
2.2.1. Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC) dos Materiais Catalíticos	25
2.2.2. Método de Titulação Ácido-Base	26
2.3. Sistema Reaccional	27
2.4. Sistema de Análise	29
3. Resultados e Discussão.....	33
3.1. Caracterização dos Catalisadores	33
3.2. “Screening” dos Catalisadores	35
3.3. Optimização do Rendimento de Produção de Biodiesel usando Amberlyst-15	36
3.3.1. Efeito do Tratamento Térmico do Catalisador	37
3.3.2. Efeito da Temperatura da Reacção	38
3.3.3. Efeito da Concentração de Catalisador	40
3.3.4. Efeito da Razão Molar Triacetato de Glicerol:Metanol.....	41
3.3.5. Maximização do Rendimento de Produção de Biodiesel	43
3.4. Optimização das Propriedades Catalíticas dos Carvões Activados	43
3.4.1. Introdução de Grupos Sulfónicos na Superfície do Carvão Activado	46
4. Conclusões	49

5. Propostas de Trabalho Futuro	51
6. Bibliografia	52
Anexo	I

Índice de Figuras

Figura 1 – Evolução do preço do barril de petróleo	2
Figura 2 – Processo de produção de biodiesel	6
Figura 3 – Reacção de transesterificação	7
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura do carvão activado	17
Figura 5 – Grupos funcionais contendo oxigénio à superfície do carvão	18
Figura 6 – Representação do carácter anfotérico dos carvões activados.....	19
Figura 7 – Fórmula molecular da resina Amberlyst-15.....	19
Figura 8 – Fórmula molecular do Nafion	20
Figura 9 – Alguns materiais catalíticos utilizados	23
Figura 10 – Instalação experimental utilizada no tratamento dos carvões activados com ácido nítrico	25
Figura 11 – Ensaio de titulação mássica para determinação do PZC dos materiais catalíticos usados neste trabalho	26
Figura 12 – Representação gráfica para determinação do PZC do carvão activado Norit ROX 0.8.....	26
Figura 13 – Reacção intermédia envolvendo a formação de diacetato de glicerol na produção de biodiesel	27
Figura 14 – Reacção intermédia envolvendo a formação de monoacetato de glicerol na produção de biodiesel	28
Figura 15 – Reacção intermédia envolvendo a formação de glicerol na produção de biodiesel	28
Figura 16 – Reacção global de transesterificação do triacetato de glicerol com metanol	28
Figura 17 – Reactor Batch usado nos ensaios de produção de biodiesel	29
Figura 18 – Cromatógrafo em fase gasosa equipado com um detector FID.....	30
Figura 19 – Curva de calibração do acetato de metilo	31
Figura 20 – Representação gráfica dos PZC's para os diferentes materiais catalíticos testados inicialmente	33
Figura 21 – Representação gráfica do rendimento de acetato de metilo obtido com a utilização de vários catalisadores.....	35
Figura 22 – Efeito do tratamento térmico do catalisador Amberlyst-15 no rendimento de produção de biodiesel	37
Figura 23 – Efeito da temperatura da reacção no rendimento de produção de biodiesel usando Amberlyst-15 como catalisador.....	38
Figura 24 – Efeito da concentração de catalisador no rendimento de produção de biodiesel usando Amberlyst-15 como catalisador.....	40

Figura 25 – Efeito da razão molar triacetato de glicerol/metanol no rendimento de produção de biodiesel usando Amberlyst-15 como catalisador.....	41
Figura 26 – Representação gráfica do rendimento de acetato de metilo obtido nas condições definidas como óptimas para a reacção de transesterificação.....	43
Figura 27 – Evolução do rendimento de acetato de metilo em ensaios de produção de biodiesel usando carvões activados com diferente química superficial.	45
Figura 28 – Evolução do rendimento de acetato de metilo em ensaios de produção de biodiesel usando os carvões com actividade catalítica	47

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetros específicos dos óleos vegetais para a qualidade do biodiesel	9
Tabela 2 – Parâmetros gerais da qualidade do biodiesel	10
Tabela 3 – Tempo de retenção dos diferentes componentes envolvidos na análise da composição das amostras retiradas do reactor.....	31
Tabela 4 – Valores do PZC para os diferentes materiais catalíticos testados inicialmente	33
Tabela 5 – Concentração de centros activos ácidos e básicos nos materiais catalíticos testados inicialmente	34
Tabela 6 – Rendimento da reacção para os diferentes materiais catalíticos	36
Tabela 7 – Parâmetros estudados na reacção de transesterificação.....	37
Tabela 8 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas e velocidade inicial de produção com o efeito do tratamento térmico do catalisador Amberlyst-15.....	38
Tabela 9 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas de reacção e velocidade de produção inicial obtidos em função da temperatura de reacção	39
Tabela 10 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas de reacção e velocidade de produção inicial obtidos em função da concentração de catalisador.....	40
Tabela 11 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas de reacção e velocidade de produção inicial obtidos em função da razão molar triacetato de glicerol:metanol	42
Tabela 12 – Valores de PZC, acidez e basicidade do carvão activado submetido a tratamento.....	44
Tabela 13 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas de reacção e velocidade de produção inicial quando catalisada por carvões activados com diferentes químicas superficiais.....	45
Tabela 14 – Valores de PZC, acidez e basicidade do carvão activado Norit ROX 0.8 submetido a diferentes tratamentos com ácido sulfúrico	46

Lista de Abreviaturas

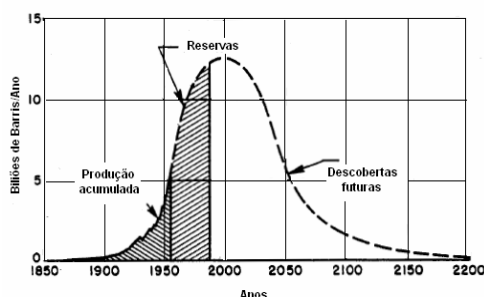
CO ₂	Dióxido de Carbono
NaOH	Hidróxido de Sódio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
HCl	Ácido Clorídrico
NaCl	Cloreto de Sódio
FFA	Ácido gordos livres
TG	Triacetato de Glicerol (Triacetina)
DG	Diacetato de Glicerol
MG	Monoacetato de Glicerol
PZC	Ponto de carga zero
AC	Carvão Activado Norit ROX 0.8
CG	Carvão Activado C-Gran
ACH ₂ O ₂	Carvão Activado Norit ROX 0.8 tratado com Peróxido de Hidrogénio
ACH ₂ SO ₄	Carvão Activado Norit ROX 0.8 tratado com Ácido Sulfúrico
ACHNO ₃	Carvão Activado Norit ROX 0.8 tratado com Ácido Nítrico
CGHNO ₃	Carvão Activado C-Gran tratado com Ácido Nítrico
A15c	Amberlyst-15 com tratamento térmico
A15s	Amberlyst-15 sem tratamento térmico
[Cat]	Concentração de catalisador
r _{AM}	Velocidade de produção inicial de acetato de metilo

1. Introdução

1.1. Combustíveis Fósseis – O petróleo

A procura de combustíveis O petróleo é uma matéria-prima usada na produção de variadíssimos produtos, tais como gasolina e gasóleo (combustíveis que abastecem a maioria dos automóveis que circulam em todo o mundo), gás natural, produtos asfálticos, nafta petroquímica, GPL, parafina, querosene, óleos combustíveis, óleos lubrificantes e óleos diesel. de origem fóssil (produtos derivados do petróleo) tem aumentado de forma acentuada e imprevista, em parte devido aos grandes importadores de petróleo como os EUA e a China. Nos EUA, as políticas económicas, cujo objectivo visam a criação de reservas de petróleo a médio prazo, levam a que haja importações de crude superiores àquelas que são realmente utilizadas. Assim, e prevendo o inevitável fim das reservas de petróleo, os EUA terão um “stock” suficiente para alimentar as suas indústrias durante mais alguns anos, ou poderão vender essas mesmas reservas a preços muito vantajosos. No caso da China, que regista uma economia de crescimento acelerado baseada em energias fósseis, esta tem aumentado as suas importações de crude de forma exponencial nos últimos anos. Além disso, o seu parque automóvel tem sofrido um aumento do número de veículos na ordem dos 100% nos últimos anos e com tendência para continuar esse aumento nas próximas décadas. A juntar ao aumento da procura de petróleo, existem dois factores que levam à inevitabilidade de procurar outras fontes de energia alternativa a curto/médio prazo: (i) o facto do desenvolvimento mundial ser dependente do petróleo (e, por consequência, a economia mundial – que se encontra, para já, alicerçada nessa matéria-prima) e (ii) o facto de as reservas mundiais de petróleo estarem a esgotar-se (o petróleo é uma matéria-prima não renovável, pelo menos a curto/médio prazo)¹.

¹Em 1956, King Hubbert [1] estudou a evolução da produção de petróleo ao longo dos anos. Pela sua análise, as reservas de petróleo iriam aumentar até cerca do ano 2000 e diminuir a partir desta data, como se verifica na Figura abaixo. Actualmente, verificamos que o autor fez uma previsão acertada, ou seja, na realidade a quantidade de reservas fósseis estão a diminuir e a tendência é para continuar.



Previsão de produção de petróleo

Aliado aos factores apontados anteriormente, a procura de fontes energéticas renováveis alternativas aos combustíveis fósseis tem sido também impulsionada pelo impacto ambiental causado pela utilização destes últimos. Desde a Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra no início do século XIX, os níveis de CO₂ lançados para a atmosfera têm aumentado consideravelmente. Embora nos últimos anos os governos das principais potências mundiais tenham procurado diminuir essas emissões, tal não é ainda suficiente para impedir as consequências do aumento da concentração de CO₂, nomeadamente ao nível do efeito de estufa, responsável pelo aquecimento global. Infelizmente, o Protocolo de Quioto, ratificado pela maioria dos países mundiais, não tem sido respeitado por alguns países, principalmente pela China, Índia e EUA (que, curiosamente, são os maiores emissores de CO₂ a nível mundial).

Será pertinente salientar também que o aumento da procura de petróleo, aliado à redução da descoberta de novas reservas, levou a que o preço de barril de petróleo (tanto o Brent de Londres como o WTI de Nova Iorque) disparasse nos últimos anos, batendo sucessivos níveis máximos históricos nas cotações em bolsa. No início deste ano (2 de Janeiro de 2008), foi superada pela primeira vez a barreira psicológica dos 100 dólares por barril no mercado de Nova Iorque. Desde essa data, o preço do barril de petróleo tem sofrido sucessivos aumentos, como se verifica na Figura 1, tendo ultrapassado, no dia 27 de Junho de 2008, os 140 dólares por barril no mercado de Nova Iorque, causando graves problemas sociais e económicos a nível mundial.

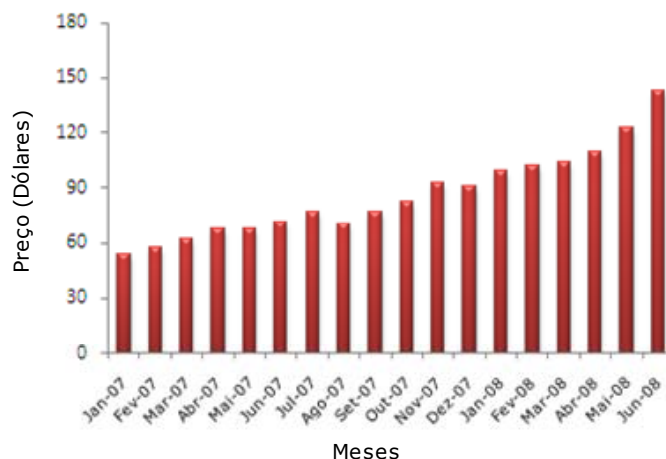


Figura 1 – Evolução do preço do barril de petróleo

Para responder a todos os problemas descritos anteriormente decorrentes do uso do petróleo, torna-se cada vez mais necessário e obrigatório encontrar novas fontes de energia que não sejam tão poluentes, sejam mais baratas e acima de tudo que sejam sustentáveis ou renováveis [2]. É nessa perspectiva que surgem os biocombustíveis [3] como principais candidatos a energia do século XXI (tal como o carvão fora no século XIX

e o petróleo no século XX), entre outras energias alternativas renováveis/sustentáveis, como são o caso das energias hidroeléctrica, solar, eólica e nuclear. Contudo, se analisarmos cada uma destas energias alternativas em particular, verificamos que nenhuma delas consegue substituir o crude por completo.

As energias hidroeléctrica, eólica e solar são insuficientes quanto à sua capacidade de substituição do combustível fóssil, embora assumam actualmente uma elevada importância em relação à energia global [4]. A energia nuclear tem grandes desvantagens quanto à possibilidade de servir como substituto do petróleo, uma vez que o seu desenvolvimento é economicamente elevado e o urânio necessário para esta energia está associado a elevados riscos ambientais, tanto locais (poluição do ar e libertação de ondas radioactivas) como globais (aumento do efeito estufa). Face ao exposto, os biocombustíveis surgem assim como uma boa alternativa ao petróleo. A Europa vê-se, portanto, pressionada (e Portugal não é excepção) a aumentar a produção de biocombustíveis. A Directiva Europeia 30/2003 [5] impõe, até 2010, a incorporação de um mínimo de 5.75% de biocombustíveis nas formulações dos combustíveis.

1.2. Biocombustíveis

Os biocombustíveis representam um grupo vasto de novas energias (ou bioenergias), que têm sido investigadas nos últimos anos. Existem vários tipos de biocombustíveis, como sejam o biodiesel, o bioetanol, o biometanol, o biogás, o biodimetiléter (DME), o bioMTBE, biocombustíveis sintéticos, o biohidrogénio, óleos vegetais puros, diesel via processo de Fisher Tropsch e ainda gorduras animais e óleos vegetais reciclados [6, 7]. Contudo, espera-se que no médio/longo prazo o biodiesel (alternativa ao gasóleo) e o bioetanol (alternativa à gasolina e possibilidade de mistura com gasóleo em pequenas quantidades – 3%) venham a dominar o consumo mundial de biocombustíveis. No caso particular do biodiesel prevê-se que este seja o substituto do diesel actual. Torna-se assim pertinente conhecer processos rentáveis para a sua produção.

Há cerca de cem anos atrás, Rudolf Diesel [8] testou um combustível derivado de óleos vegetais (óleo de amendoim), actualmente denominado biodiesel, em motores de ignição por compressão, tendo afirmado que: “actualmente, a utilização de óleos vegetais para motores a diesel pode parecer insignificante, mas com o decorrer do tempo estes óleos poderão vir a ser tão importantes como o petróleo, o carvão e os produtos de alcatrão o são hoje”. Estávamos numa época em que o petróleo era obtido a preços

muito baixos, o que levou à utilização deste novo combustível apenas em situações pontuais.

Recentemente, e devido a todos os problemas (já mencionados) da utilização do petróleo, a comunidade científica voltou a virar-se para a produção de biodiesel, e assim, em 1981, na África do Sul e em 1982, na Áustria e na Nova Zelândia, começou a ser sintetizado o biodiesel “da era moderna”. Em 1985, numa pequena fábrica piloto localizada na Áustria, foi testada a produção de um novo biocombustível a partir de óleo de colza (éster metílico de colza) – a pressão e temperatura ambiente – e, em 1990, uma cooperativa agrícola do mesmo país começou a produção comercial do biodiesel. Seguiram-se estudos detalhados sobre a performance dos motores, a emissão de gases, a biodegradabilidade e a toxicidade do produto. Desde então, a produção de biodiesel têm sofrido um aumento exponencial, havendo já muitas cooperativas agrícolas cuja produção visa, maioritariamente, o abastecimento das indústrias de síntese do biodiesel [8].

O biodiesel é um combustível líquido que se obtém a partir de fontes totalmente renováveis, especialmente de origem vegetal ou animal, como óleos e gorduras. Este biocombustível é biodegradável [9], não tóxico e é essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos. O biodiesel puro ou misturado com diesel convencional em certas proporções pode ser usado em motores a diesel, sem qualquer modificação.

Uma das vantagens da utilização deste biocombustível é o facto das plantas, ao contrário do que acontece com o carbono libertado pelo petróleo e seus derivados, conseguirem captar todo o dióxido de carbono emitido pela queima do biodiesel, transformando-o em matéria orgânica (glicose – nutriente para a planta) e oxigénio, libertado para a atmosfera.

Nabi *et al.* [10] verificaram que nas misturas de diesel e biodiesel existe uma redução na emissão de monóxido de carbono, CO₂ e enxofre, havendo contudo um ligeiro aumento de óxido de azoto. A emissão dos gases resultantes da combustão dos motores que utilizam biodiesel não contém óxidos de enxofre, que são os principais causadores da chuva ácida.

1.3. Matérias-primas para a Produção de Biodiesel

Como já foi dito anteriormente, o biodiesel é produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais (óleo de girassol, óleo de soja, óleo de colza, óleo de palma, jatropha ou pinhão manso, óleo de algodão, etc.) e gorduras animais.

Em 2003, segundo dados da *Oil World Annual* [11], o óleo de soja e o óleo de palma foram as matérias-primas que mais se utilizaram na produção de biodiesel a nível mundial com percentagens de 32% e 27%, respectivamente. Sabe-se também que,

enquanto o óleo de soja é o principal recurso para a produção de biodiesel nos Estados Unidos, nos países Europeus é o óleo de colza e nos países com climas tropicais são os óleos de côco e de palma.

As gorduras animais (óleos de peixes, banha de porco e óleo de galinha) são frequentemente mencionadas, contudo não têm sido estudadas de uma forma aprofundada como os óleos vegetais. O facto das gorduras animais apresentarem diferentes propriedades naturais leva à utilização de métodos de quantificação e análise, na produção de biodiesel, diferentes daqueles que são usados com os óleos vegetais.

Quimicamente, as gorduras e os óleos são ésteres de glicerol com ácidos gordos. Fisicamente, as gorduras e os óleos são diferentes na medida em que as primeiras são sólidas à temperatura ambiente, enquanto os óleos são líquidos. A diferença de propriedades entre os óleos e as gorduras é, normalmente, determinada pela composição de ácidos gordos e pelo seu grau de insaturação. Estes aspectos devem-se ao comprimento da cadeia dos ácidos gordos e pelo número, posição e configuração das ligações duplas presentes neste tipo de cadeia. Geralmente, os óleos apresentam elevado teor de ácidos gordos insaturados, enquanto as gorduras são caracterizadas pelo teor de ácidos gordos saturados.

Estudos recentes reconhecem que o biodiesel produzido exclusivamente a partir de óleos vegetais, óleos alimentares usados e gorduras animais não será suficiente para satisfazer a procura de combustível. Perante tal cenário, a utilização de matérias-primas alternativas para obtenção de biodiesel, mais concretamente as microalgas, têm sido apontadas como uma boa alternativa para se atingir uma produtividade elevada [12], de forma a satisfazer as necessidades energéticas mundiais.

As microalgas são organismos unicelulares de crescimento exponencial. Estas realizam fotossíntese, processo pelo qual o CO_2 é metabolizado em vários substratos, que, posteriormente, são utilizados como fonte de energia pelos seres vivos. Através da fotossíntese, as microalgas produzem elevadas quantidades de lípidos que possuem características físico-químicas similares às dos óleos vegetais comuns obtidos através de plantas oleaginosas (soja, colza, etc.). Devido a essas propriedades, estes lípidos podem ser utilizados na produção de biodiesel. No entanto, e quando comparadas com as plantas oleaginosas, as microalgas apresentam um conjunto de vantagens: são um recurso endógeno, abundante e desenvolvem-se em qualquer tipo de água (salgada, doce ou residual) e qualquer tipo de terreno (incluindo zonas áridas); necessitam apenas de luz solar e CO_2 ; os custos de colheita e transporte são baixos, sendo a produtividade 200 a 300 vezes superior relativamente às plantas oleaginosas – são necessários 2500 hectares para abastecer uma refinaria de 250 mil toneladas, face às necessidades de 500 mil hectares de soja e de 250 mil hectares de girassol; retiram pressão aos preços dos

produtos agrícolas, um problema já bem patente nos EUA e Europa e que se reflecte na subida dos preços dos bens de consumo; a utilização do CO₂, no processo de fotossíntese, permite convertê-lo de poluente a matéria-prima; por fim, podem ser produzidas sem interrupções em qualquer altura do ano, pelo que, se surgir algum problema, as culturas podem ser recuperadas em poucos dias, contrariamente às culturas agrícolas.

1.4. Produção de Biodiesel por Transesterificação

Actualmente, o biodiesel é fabricado em grande escala por um processo químico chamado transesterificação ou alcoólise (Figura 2), que consiste na decomposição química decorrente da interacção entre um composto químico e um álcool. A reacção de transesterificação (Figura 3) consiste na reacção entre um triglicérido (triacilglicerol) e um álcool (tipicamente metanol), para obtenção de ésteres de ácidos gordos (o biodiesel), obtendo-se ainda como subproduto a glicerina (que pode ser valorizada no mercado dos sabões). Esta reacção é reversível, dependendo o seu rendimento essencialmente da relação molar entre o óleo e o álcool, da temperatura de reacção, do álcool utilizado, da quantidade e do tipo de catalisador (ácido ou base forte). O tempo de reacção permitido é também um aspecto importante em todo o processo de transesterificação [13, 14].

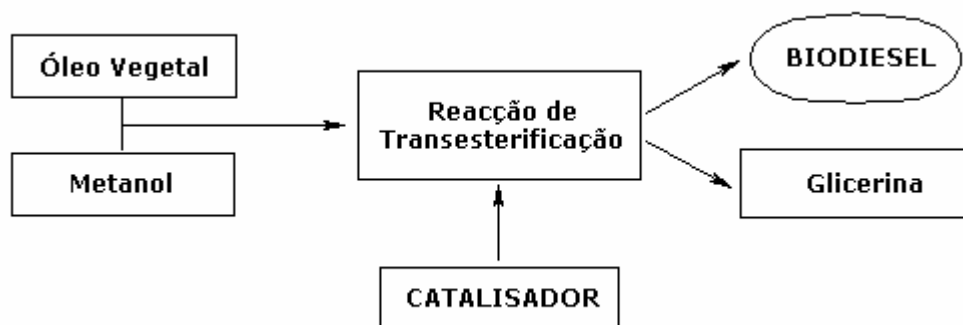


Figura 2 – Processo de produção de biodiesel

Para se produzir biodiesel, o óleo vegetal seleccionado deve ser misturado com um álcool (metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico). No entanto, os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol, especialmente o metanol devido ao seu baixo custo. O metanol apresenta como vantagens o facto de possuir na sua composição uma baixa percentagem de água (uma vez que esta leva à formação de ácidos gordos, através da hidrólise dos ésteres presentes, dificultando a separação do glicerol dos ésteres metílicos), possuir propriedades adequadas a nível químico e físico (polaridade e cadeia

curta) [15, 16] e de ter uma grande afinidade com o triacilglicerol e com NaOH (no caso deste ser usado como catalisador homogéneo alcalino), o que leva a uma fácil dissolução dos reagentes.

A utilização do etanol pode ser atractiva do ponto de vista ambiental, uma vez que pode ser obtido a partir de fontes renováveis e tem a vantagem de ser menos tóxico que o metanol. No entanto, a utilização de etanol implica que este seja isento de água, o que encarece a matéria-prima.

Para completar a estequiometria da reacção de transesterificação é necessária uma proporção de 3:1 de álcool em relação ao triglicérido, podendo utilizar-se proporções superiores de forma a obter elevada produção de ésteres. Como se trata de uma reacção reversível, o álcool em excesso serve para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos.

No final da reacção de transesterificação, os ésteres (biodiesel) resultantes devem ser separados da glicerina, dos reagentes em excesso e do catalisador da reacção. Tal separação pode ser realizada por etapas. Primeiro, separa-se a glicerina por um processo de decantação ou centrifugação. De seguida, eliminam-se os restos de catalisador e de metanol/etanol por um processo de lavagem com água ou por utilização de silicato de magnésio. É possível obter assim um produto de elevada pureza. Quanto ao sub-produto (glicerina), quanto maior for a sua pureza mais valorizada será. Os excedentes de glicerina derivada do biodiesel poderão levar a reduções no seu preço, eliminado assim parte da produção de glicerina de outras fontes (petroquímica-propileno, leveduras, etc.).

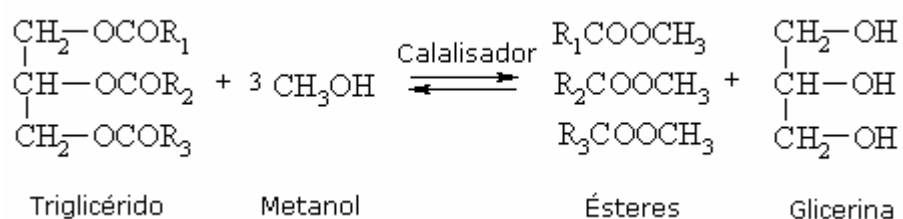


Figura 3 – Reacção de transesterificação

A maioria do biodiesel produzido actualmente usa óleos vegetais (óleo de soja, óleo de colza) como matéria-prima, como já foi referido anteriormente, sendo a reacção potenciada por um catalisador alcalino. Além disso, há grandes quantidades de óleos e gorduras de baixo custo que poderiam ser convertidos em biodiesel, no entanto existe o problema do seu processamento, pois contêm, frequentemente, grandes quantidades de ácidos gordos saturados. Os óleos alimentares usados são actualmente muito utilizados na produção de biodiesel, porém os produtos formados durante o processo de fritura, como os ácidos gordos livres (FFA) e alguns triglicéridos, podem afectar a reacção de

transesterificação, assim como as propriedades do biodiesel. Outro dos problemas da utilização de óleos usados para a produção de biodiesel reside na utilização de um catalisador alcalino durante a reacção de transesterificação; este catalisador vai reagir com os ácidos gordos livres, formando sabões. A água utilizada durante a reacção pode, também, provocar a saponificação e, não sendo este o objectivo, torna-se um inconveniente. Para ultrapassar este problema, pode usar-se catalisadores ácidos na reacção de transesterificação, uma vez que estes são insensíveis à presença de ácidos gordos livres [17], não ocorrendo a formação de sabões. No entanto, os catalisadores ácidos têm a desvantagem de conduzirem a reacção de transesterificação a uma velocidade mais lenta.

Em termos práticos, quando os FFA e a água estão em quantidades inferiores a 1 wt% e 0.5 wt%, respectivamente, deve ser utilizado um catalisador alcalino na reacção de transesterificação. Quando estas quantidades são superiores a 1 wt%, deve ser usado um catalisador ácido.

Recentemente, tem-se desenvolvido métodos que permitem uma melhor performance na produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, sem que os problemas da utilização dos catalisadores afectem o processo. Um dos métodos consiste num processo efectuado em duas etapas. Numa primeira etapa, é usado um catalisador sólido ácido para converter os FFA em ésteres, de modo a eliminar a produção de sabões durante a reacção. Como um catalisador sólido é fácil de separar do produto final, a sua utilização torna o processo mais eficaz. No entanto, este catalisador tem de possuir características ideais, como uma superfície hidrofóbica, estrutura bastante porosa e centros activos com forte acidez. Numa segunda etapa, como os FFA já estão convertidos em ésteres, é utilizado um catalisador alcalino para que a reacção de transesterificação seja efectuada com maior velocidade [18].

1.5. Parâmetros de Qualidade do Biodiesel

Para garantir um produto com qualidade, os óleos vegetais devem cumprir certos requisitos. Os parâmetros específicos dos óleos destinam-se a garantir a qualidade do biodiesel, a preservação do meio ambiente e os direitos dos consumidores. A Tabela 1 apresenta parâmetros específicos dos óleos vegetais em vários países. A presença de elevada concentração de glicerol livre no biodiesel pode levar a problemas de armazenamento e a um aumento da viscosidade, o que provoca problemas nos motores que utilizam esse biocombustível. No final da reacção de transesterificação, o biodiesel não pode conter ácidos gordos livres e a presença de glicerol deve ser praticamente nula de modo a obter elevada pureza e, assim, cumprir as normas de qualidade.

Tabela 1 – Parâmetros específicos dos óleos vegetais para a qualidade do biodiesel [13]

Parâmetros	Áustria (ON)	República Checa (CSN) ^a	França (Jornal Oficial)	Alemanha (DIN) ^b	Itália (UNI) ^c	EUA (ASTM) ^d
Metanol/Etanol (% mássica)	≤ 0.2	-	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 0.2	-
Teor de Ésteres (% mássica)	-	-	≤ 96.5	-	≤ 98	-
Monoglicerois (% mássica)	-	-	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	-
Diglicerois (% mássica)	-	-	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.2	-
Triglicerol (% mássica)	-	-	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.1	-
Glicerol livre (% mássica)	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.05
Total de Glicerol (% mássica)	≤ 0.24	≤ 0.24	≤ 0.25	≤ 0.25	-	≤ 0.24
Número de iodo	≤ 120	-	≤ 115	≤ 115	-	-

Nota: (a) Czech Standard National; (b) Deutsches Institut für Normung; (c) Unification National Italian; (d) American Society for Testing and Materials

O biodiesel pode ser definido por uma mistura de ésteres alquílicos derivados dos óleos vegetais. Quanto maior for a cadeia alquílica, maior é o número de cetano e lubricidade do biocombustível, assim como os pontos de turvação e de fluxo. Estes parâmetros influenciam de forma negativa na composição do biodiesel, levando a problemas de utilização deste biocombustível. Para garantir uma melhor qualidade do biodiesel, vários países propõem valores para os parâmetros mais significativos. A qualidade do biodiesel na União Europeia está regulada pela norma EN14214 (Tabela 2).

Tabela 2 – Parâmetros gerais da qualidade do biodiesel

Parâmetros	Áustria (ON)	Répubblica Checa (CSN)	França (Jornal Oficial)	Alemanha (DIN)	Itália (UNI)	EUA (ASTM)
Densidade (15 °C g/cm³)	0.85-0.89	0.87-0.89	0.87-0.89	0.875-0.89	0.86-0.90	-
Viscosidade (40 mm²/s)	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Ponto de Inflamação (°C)	100	110	100	110	100	130
Ponto de Turvação (°C)	0/-0.5	-5	-	0-10/-20	-	-
Ponto de Fluxão (°C)	-	-	-10	-	0/-5	-
Número de Cetano	≥ 49	≥48	≥49	≥49	-	≥47
Número de Neutralização (mgKOH/g)	≤ 0.8	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	0.5	≤ 0.8
Resíduos de Carbono	0.05	0.05	-	0.05	-	0.05

1.5.1. Viscosidade e Densidade.

Um parâmetro importante, para garantir a qualidade do biodiesel, é a viscosidade, pois esta influi directamente no desempenho do injector a diesel. Com a reacção de transesterificação, os triglicéridos presentes nos óleos vegetais e gorduras animais são convertidos em ésteres de ácidos gordos, levando a uma redução da viscosidade. Contudo, estes ésteres apresentam ainda níveis de viscosidade elevados quando comparados com o diesel convencional, podendo os seus valores diferir entre si num factor até 100 vezes. Há portanto necessidade de controlar este parâmetro de forma a evitar impactos negativos no desempenho do sistema do injector a diesel. Actualmente, a medida para baixar a viscosidade do biodiesel é adicionar 70%-90% de diesel convencional.

A densidade é outra propriedade importante do biodiesel. É uma medida definida como a massa por unidade de volume; a densidade relativa do biodiesel varia entre 0.87 e 0.89 kg/m³.

Estes dois parâmetros podem ser relacionados com a pureza do biodiesel, assumindo que não ocorrem possíveis interações entre os ésteres metílicos e os glicéridos. Factores como reacção incompleta, presença de monoacetato de glicerol, diacetato de glicerol e triglicéridos ou ainda a presença de glicerina, promovem mudanças na viscosidade e na densidade. Desta forma, pode-se associar uma destas propriedades físicas com o grau de pureza do óleo biodiesel preparado. Sendo um método analítico eficiente, rápido e de baixo custo [19].

1.6. Catalisadores Homogéneos Usados na Síntese de Biodiesel

Existem diferentes tipos de catalisadores homogéneos que podem ser usados na síntese de biodiesel, nomeadamente catalisadores básicos, ácidos, ácidos integrados e enzimas, havendo por isso diferentes variantes no processo de transesterificação.

Os catalisadores básicos são normalmente bases fortes como KOH (hidróxido de potássio), NaOH (hidróxido de sódio), carbonatos, metóxidos, etóxidos, alcóxidos e, em menor escala, propóxidos e butóxidos de sódio e potássio. Os alcóxidos são catalisadores mais caros que os hidróxidos de metais alcalinos e mais difíceis de manipular, porque são muito higroscópicos.

Existem várias vantagens na utilização de catálise básica homogénea na reacção de transesterificação, sendo as mais significativas a obtenção de taxas de conversão superiores às obtidas com a mesma quantidade de catalisadores no processo com catálise ácida, o custo das bases ser bastante inferior relativamente ao custo de outros catalisadores [20] e a existência de grande disponibilidade de catalisadores básicos, o que os tornam bastante competitivos.

Os catalisadores ácidos utilizados no processo de produção de biodiesel incluem os ácidos sulfúrico, sulfónico, fosfórico e hidrocloreto, entre outros. Destes catalisadores, o mais usado é o ácido sulfúrico. Os tempos de reacção são mais longos e o consumo energético maior, comparando com os catalisadores básicos, visto que a maioria dos processos necessita de aquecimento. No entanto, estes catalisadores permitem a utilização de óleos e gorduras que possuem um alto teor de ácidos gordos livres, como acontece com óleos vegetais não refinados, resíduos industriais e domésticos e óleos usados ricos em triacilgliceróis.

Existem também enzimas (como as lipases) que podem ser utilizados como catalisadores na produção de biodiesel. Estes têm algumas vantagens em relação aos catalisadores tradicionais, como a fácil recuperação de produtos, as condições de reacção moderadas e a facilidade em serem reciclados. Uma outra vantagem na utilização de enzimas na produção de biodiesel é a sua insensibilidade em relação aos FFA e à água, o

que permite evitar a produção de sabões durante o processo de produção de biodiesel, quando este é sintetizado a partir de óleos alimentares usados [18].

Apesar de os catalisadores homogéneos permitirem uma produção de biodiesel relativamente rápida e uma elevada taxa de conversão com um mínimo de reacções laterais, o biodiesel assim produzido não é economicamente competitivo em relação aos combustíveis de origem fóssil. Para isto, contribui o facto de os catalisadores não serem reutilizáveis e necessitarem de ser neutralizados no final de cada síntese; embora se trate de metodologias de processos contínuos, os catalisadores homogéneos não permitem reacções contínuas, pois não são recuperáveis. Por fim, devido ao facto de o processo ser muito sensível à presença de água e ácidos gordos livres, há necessidade de utilizar reagentes de primeira qualidade (óleos refinados, por exemplo) com o objectivo de minimizar as reacções laterais, ou, então, realizar reacções de saponificação ou hidrólise prévias com o objectivo de eliminar os ácidos gordos livres.

Para ultrapassar as desvantagens apontadas relativamente à utilização de catalisadores homogéneos, a comunidade científica debruçou-se recentemente sobre a investigação de catalisadores heterogéneos para o processo de produção de biodiesel.

1.7. Catalisadores Heterogéneos Usados na Síntese de Biodiesel

Ao contrário dos catalisadores homogéneos líquidos, os catalisadores sólidos (ou heterogéneos), por serem reutilizáveis, poderão levar a menores custos de produção, para além de permitirem a realização das duas reacções (transesterificação e esterificação) em simultâneo. Os catalisadores heterogéneos são facilmente separados do produto final e têm como vantagem a capacidade de gerar produtos de maior qualidade, uma vez que não reagem com os intervenientes da reacção. É possível recuperar grandes quantidades de produtos, sem ter a necessidade de recorrer a processos de refinação muito caros. Por estas razões, recentemente, têm sido publicados na literatura estudos sobre a utilização de catalisadores heterogéneos, básicos e ácidos, capazes de proporcionar uma reacção de transesterificação eficiente, com elevada taxa de conversão e que assente no menor custo de produção possível. Por exemplo, Beynese *et al.* [21] chegaram à conclusão que o uso dos catalisadores EST-4 e EST-10 (Engelhard titanosilicate structure) proporcionam conversões de 86% e 53% respectivamente, usando como matéria-prima óleos vegetais, à temperatura de 493K e com um tempo de reacção de 1.5h. Suppes *et al.* [22] obtiveram conversões de 78%, à temperatura de 513K e de 95% a 533K na transesterificação de óleos vegetais usando como catalisador o carbonato de cálcio e, tal como Beynese *et al.*, um tempo de reacção de 1.5 h. Verifica-se que em ambos os trabalhos foram necessárias altas temperaturas para obter conversões elevadas em tempos reduzidos.

Suppes *et al.* [23], num outro estudo, usou como catalisadores heterogéneos os zeólitos NaX faujasite, ETS-10 e catalisadores metálicos, a 333, 393 e 423K, respectivamente. Verificou que na reacção de transesterificação de óleo de soja com o metanol obtinha maiores conversões com o zeólito ETS-10 do que com a utilização do zeólito NaX, à mesma temperatura. As conversões elevadas do ETS-10 foram justificadas com a sua alta basicidade e estrutura porosa significativa, permitindo aumentar assim a difusão intra-particular dos reagentes. Concluiu, também, que o rendimento na produção de ésteres aumentava quando se alterava a temperatura de 333 para 423 K. Quanto aos catalisadores metálicos (níquel, óxido de zinco e carbonato de zinco), verificou que estes podiam ser eficazes na reacção de transesterificação, nomeadamente o níquel; porém, para fazer uma comparação correcta, é necessário proceder a uma escolha criteriosa do reactor, uma vez que, normalmente, os reactores apresentam estes metais na sua superfície.

Na tentativa de obter melhores resultados, Kim *et al.* [24] prepararam um catalisador sólido quimicamente básico: Na/NaOH/Al₂O₃. Este catalisador mostrou a mesma actividade funcional que o catalisador homogéneo NaOH. Yamaguchi *et al.* [25] estudaram catalisadores que consistem na preparação de um metal básico composto,

como KNO_3 , impregnado em alumina, seguido de um aquecimento num intervalo de temperaturas de 773-873K. Verificaram que este material não mostrava forte basicidade antes da activação, no entanto, quando é adicionado KI na alumina seguido de calcinação a altas temperaturas, pode gerar-se uma elevada concentração de centros activos básicos, tornando possível a utilização desse material como catalisador básico [26].

Corma *et al.* [27] usaram sólidos básicos na reacção de alcoólise para a produção de biodiesel tais como Cs-MCM-41, Cs-sepiolite e hidrotalcites, a uma temperatura de 513K e 5h de reacção, obtendo conversões de 92% com hidrotalcites, 45% com Cs-sepiolite e 26% com Cs-MCM-41.

Arzamendi *et al.* [2] fizeram estudos de actividade e de selectividade do catalisador NaOH suportado em alumina na reacção de transesterificação com metanol e compararam com a catálise homogénea promovida pelo NaOH. Os resultados obtidos mostram que a taxa de reacção depende do catalisador e do caudal de metanol e a selectividade da reacção pareceu ser governada pela razão molar molares óleo:metanol. A calcinação do catalisador NaOH/ γ - Al_2O_3 mostrou um efeito negativo na actividade. No entanto, a performance da catálise promovida por NaOH/alumina a 393K não se afasta da catálise homogénea a partir do NaOH.

Wenlei Xie *et al.* [28], nos seus trabalhos, utilizaram como catalisador sólido o iodeto de potássio suportado em alumina. Após introduzir 35 wt% de KI na alumina, seguido de uma temperatura de calcinação de 773K durante 3h, obtiveram como resultados uma grande basicidade e uma excelente actividade da reacção. Considerando 8 h de reacção e uma razão molar metanol:óleo de 15:1, os autores obtiveram uma conversão de 96%.

Kiss *et al.* [9], na reacção de transesterificação de óleos vegetais com metanol, utilizaram diferentes sólidos como zeólitos, resinas de permuta iónica e misturas de óxidos metálicos. Foram testados três tipos de zeólitos (H-ZSM-5, Y e β) e verificou-se que estes produziam uma baixa conversão (1 - 4%). A presença de sílica, alumínio e oxigénio na superfície dos zeólitos esconde os poros, levando a que o efeito catalítico do zeólito ocorra apenas na superfície da estrutura sólida, o que origina baixas conversões. Quando testaram resinas de permuta iónica (formadas a partir de polímeros), verificaram que estas apresentavam elevada actividade, no entanto ao fim de poucas horas (2-4h), esta actividade deixa de existir, o que, do ponto de vista industrial, não é interessante. Analisaram, também, o comportamento da mistura de óxidos metálicos e escolheram zircónia sulfatada. Este sólido tem a capacidade de ser modificado, pela adição de iões de sulfato, formando-se um catalisador com propriedades ácidas bastante aumentadas. Este tipo de catalisador é muito utilizado na indústria por ter elevada actividade e selectividade na esterificação de ácidos gordos livres.

Kiyotaka *et al.* [29] desenvolveram um catalisador sólido, a partir de material proveniente de carvão, constituído por pequenos anéis aromáticos envolvidos por grupos $\text{-SO}_3\text{H}$. A motivação deste estudo foi tentar encontrar um catalisador que tivesse a mesma performance que o catalisador homogéneo H_2SO_4 , mas com capacidade de reutilização. O material desenvolvido (STARBON) revelou elevada actividade, estabilidade e é reciclável. Este catalisador mostrou elevada performance para reacções de esterificação, hidrólise e hidratação.

A necessidade de desenvolver catalisadores capazes de produzir biodiesel a baixo custo e de alta qualidade tem levado ao estudo da possibilidade de utilização de catalisadores heterogéneos com características ácidas. Este tipo de catálise permite fazer em simultâneo a reacção de esterificação dos ácidos gordos livres e a reacção de transesterificação dos triglicéridos. Ainda são poucos os estudos que relatam a performance deste tipo de catálise. Recentemente, Lotero *et al.* [30] iniciaram investigações sobre este tipo de catalisadores, havendo, desde então, vários estudos que têm vindo a ser realizados.

Lopez *et al.* [30] testaram vários catalisadores com características ácidas na reacção de transesterificação de triacetina com metanol a 60°C , obtendo a seguinte ordem de reactividade: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Amberlyst-15 (polystyrenesulfonic acid resin)} > \text{Sulfato de Zircónia (SZ)} > \text{Nafion NR50 (perfluorinated alkanes sulfonic acid resin)} > \text{Tungstatedzirconia (WZ)} > \text{Supported phosphoric acid (SPA)} > \text{Zeólito } \beta > \text{Zeólito ETS-10}$. Segundo o autor, a baixa actividade do zeólito β deve-se à limitação da difusão entre este material e a superfície volumosa da molécula de triacetina. No caso do zeólito ETS-10, a actividade reduzida deve-se à baixa concentração de centros activos ácidos na superfície do material. Os catalisadores que obtiveram melhores resultados foram aqueles que possuem grupos ácidos sulfónicos na sua superfície. Quando testaram Amberlyst-15, Sulfato de Zircónia e WZ verificaram que, após 5 ensaios reaccionais de 2 horas cada, a taxa de conversão de triacetina diminuía na ordem dos 40%, 67% e 44%, respectivamente. Verificaram também que 92%, 80% e 95% dos valores iniciais de enxofre, nos materiais Amberlyst-15, SZ e WZ, permanecem após todos os ensaios, pelo que a desactivação do catalisador é explicada pela adsorção de produtos intermediários na superfície do material, produzindo um bloqueio dos centros activos. No caso do Nafion NR50, os autores verificaram que após o primeiro ciclo de reacção a actividade do catalisador aumentou devido ao inchamento do material, permanecendo estável até ao final da reacção. Lopez *et al.* [30] mostraram ainda que, a baixas temperaturas, a actividade da catálise ácida na reacção de transesterificação é normalmente baixa e para se obter elevada velocidade de reacção é necessário aumentar a temperatura de reacção até 443 K. No entanto, as resinas ácidas sulfónicas não podem ser submetidas a temperaturas tão elevadas, pelo que estas devem ser usadas preferencialmente em

reações de esterificação, onde a sua performance é estável mesmo a baixas temperaturas.

Guan *et al.* [31] verificaram que fazendo uma carbonização de produtos naturais, como o açúcar, o amido e a celulose consegue-se obter um material estável e activo na produção de biodiesel por esterificação. Contrariamente a outros sólidos ácidos, na catálise a partir do carbonizado do açúcar consegue-se obter maior actividade na esterificação de ácidos oleicos, devido à elevada concentração de centros activos ácidos na superfície do material. Verifica-se que a catálise a partir do açúcar consegue reter uma elevada proporção, cerca de 93%, de catálise inicial mesmo após 50 ciclos de sucessivas reutilizações. Esta catálise, em relação a outros materiais sólidos, consegue rendimentos elevados de 90% após 15 h a 80°C na produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados (concentração de FFA igual a 27.8%).

Os catalisadores ácidos são insensíveis à presença de ácidos gordos livres [17], não ocorrendo a formação de sabões, contrariamente aos catalisadores básicos. No entanto, têm a desvantagem de proporcionar uma reacção de transesterificação mais lenta.

A procura de catalisadores heterogéneos eficientes, capazes de serem reutilizados sem envolver altos custos de separação, que obtenham elevada produção de biodiesel e que promovam uma reacção de transesterificação álcool/óleo ao mais baixo custo, continua, sendo este o objectivo geral deste trabalho. Como catalisadores, pretende-se testar diferentes materiais catalíticos com diferentes caracteres ácido/base.

Neste trabalho, os carvões activados Norit ROX 0.8 e C-Gran e as resinas Amberlyst-15 e Nafion SAC-13, foram estudados como catalisadores heterogéneos na reacção modelo de transesterificação do triacetato de glicerol com metanol.

Como objectivo específico, pretende-se verificar qual o material que proporciona uma rápida velocidade de reacção com elevada produção de biodiesel. Para caracterizar a química superficial dos materiais catalíticos, foram utilizadas técnicas como a titulação mássica ou ponto de carga zero (PZC) e titulação ácido-base.

1.7.1. Carvão activado – Propriedades

O carvão activado é uma forma de carbono puro, derivado de matérias-primas de origem vegetal (carvão, madeira, cascas de coco, turfa, etc.) [32]. Pode ser preparado quimicamente através da carbonização e activação simultânea do precursor a 873-1173 K, sendo adicionado a este um agente oxidante (Ex: H_3PO_4 ou ZnCl_2) antes de iniciar o aquecimento. Os carvões activados também podem ser produzidos a partir de um material pré-carbonizado por via física. Este material é obtido por decomposição térmica de um precursor a 873-1073 K, controlando a ausência ou presença de ar [33].

O carvão activado é caracterizado pela sua grande porosidade e pela sua estrutura desordenada, constituída por camadas de grafenos de diferentes tamanhos e orientações (Figura 4). Este sólido contém diferentes tipos de poros: microporos (diâmetro < 2.0 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm) [34].



Figura 4 – Representação esquemática da estrutura do carvão activado [34]

O carvão activado oferece uma flexibilidade inigualável para preparar catalisadores com propriedades específicas, em consequência da sua estrutura porosa, da sua química superficial que influencia as interacções de moléculas de diferente natureza e da presença de grande quantidade de centros activos. Os carvões activados têm várias características importantes que devem ser realçadas [34, 35]:

- A estrutura do carvão é resistente a meios básicos e ácidos;
- Mesmo a altas temperatura, a sua estrutura é estável (> 1000 K);
- A estrutura porosa pode ser modificada de forma a obter poros de diferentes tamanhos, dependendo da reacção em questão;
- As partículas do carvão podem ser preparadas com diferentes formas físicas (pellets, granulados, ...);
- O carvão activado é hidrofóbico, no entanto a capacidade de modificar a sua química superficial permite dar-lhe um carácter hidrofílico;
- O custo do carvão activado é normalmente inferior ao dos catalisadores convencionais, como a alumina ou a sílica.

A natureza precisa da estrutura do carvão-oxigénio não é conhecida na totalidade, porém estudos utilizando diferentes técnicas experimentais mostram que pode haver diversos tipos de grupos funcionais (grupos ácido carboxílico, lactonas, fenóis, éteres, carbonilos, etc.), como mostra a Figura 5. A presença destes grupos funcionais na superfície do carvão activado confere-lhe um carácter ácido-base [34, 36], sendo que as

propriedades de adsorção ácido-base do carvão podem variar consoante as condições de tratamento inicial.

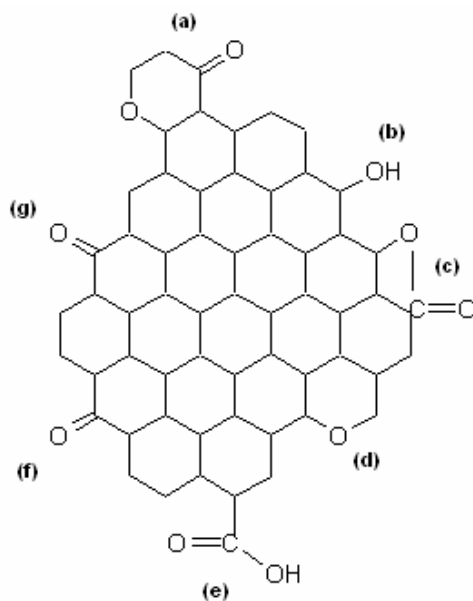


Figura 5 – Grupos funcionais contendo oxigénio à superfície do carvão [34]: (a) pirona; (b) fenol; (c) lactona; (d) éter; (e) ácido carboxílico; (f) carbonilo; (g) quinona [34]

Através da determinação do pH de uma solução em contacto com o carvão activado, verifica-se que este pode actuar como um ácido ou como uma base, ou seja, tem um carácter anfotérico. Numa solução aquosa, o carvão activado vê a sua superfície ficar electricamente carregada, sendo o sinal dessa carga dependente do tipo de grupos funcionais presentes na sua superfície e do pH da solução (Figura 6).

Quando a carga superficial do suporte é nula, estamos perante um pH de solução que corresponde ao PZC (ponto de carga zero). Para um pH de solução superior ao do PZC, há libertação de protões para a solução ficando a superfície do carvão carregada negativamente (carácter ácido), pelo que esta atrai catiões. Já um pH inferior ao PZC levará a superfície do carvão a captar protões da solução, ficando a superfície do carvão carregada positivamente (carácter básico), havendo nesta situação atracção de aniões. A química superficial dos carvões activados pode ser modificada por tratamentos adequados em fase líquida ou gasosa. Quando o carvão activado não sofre nenhum tratamento apresenta, normalmente, um carácter básico [34, 37, 38].

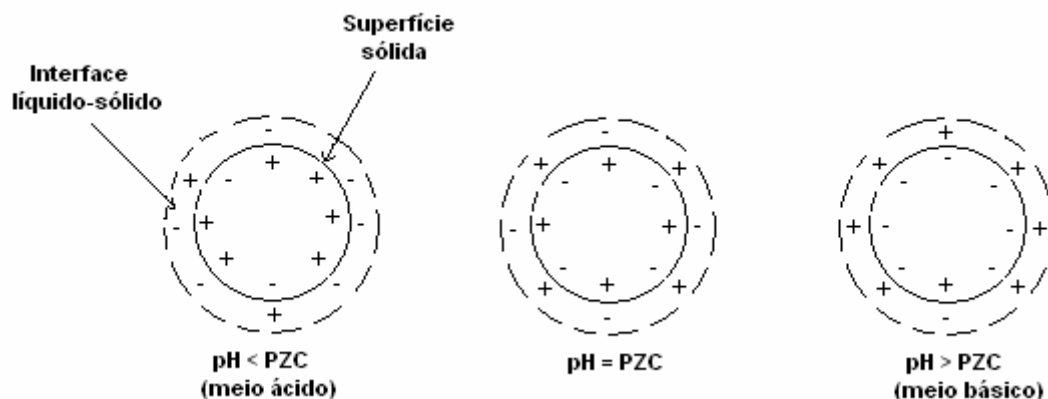


Figura 6 – Representação do carácter anfotérico dos carvões activados [34]

1.7.2. Amberlyst-15 – Propriedades

O material designado de Amberlyst-15 (Figura 7) trata-se de uma resina de permuta iónica, macrorreticulada, à base de estireno-divinilbenzeno sulfonado e apresenta um carácter fortemente ácido. Esta resina foi desenvolvida, particularmente, para a utilização como catalisador heterogéneo, em reacções de química orgânica. Este material tem algumas vantagens, tais como:

- Elevada selectividade e actividade catalítica;
- Alta resistência a choques térmicos e mecânicos;
- Elevada estabilidade;
- Adequado para meios aquosos e não aquosos;
- Resistente após várias utilizações.

A Amberlyst-15 foi utilizada por alguns investigadores como catalisador heterogéneo na reacção de transesterificação para a produção de biodiesel [30]. Neste trabalho, a resina Amberlyst-15 foi escolhida como catalisador, baseado nas suas características de carácter ácido e pela presença de grupos sulfónicos na sua superfície. O seu carácter ácido pode ser comprovado pela determinação do PZC, tal como foi dito anteriormente para a caracterização do carvão activado.

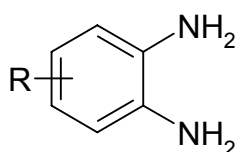


Figura 7 – Fórmula molecular da resina Amberlyst-15 [39]

1.7.3. Nafion SAC-13 – Propriedades

Nafion SAC-13 é um copolímero do tetrafluoretileno (Teflon) com grupos sulfónicos na sua superfície. Este polímero foi descoberto em 1960 por Walter Grot, sendo o primeiro de uma classe de polímeros sintéticos com propriedades iónicas designadas de polieletrólitos.

As propriedades originais do Nafion são o resultado da incorporação de grupos terminais sulfónicos na espinha dorsal do tetrafluoretileno (Figura 8). Esta incorporação dá ao Nafion determinadas características:

- Elevada capacidade de condução de catiões, sendo bastante utilizado como membrana;
- É resistente a ataques de natureza química (apenas metais alcalinos conseguem degradar o Nafion);
- A espinha dorsal do Teflon interage com os grupos sulfónicos dando ao Nafion capacidade de operação mesmo a elevadas temperaturas, até 463 K;
- Trata-se de um catalisador com características ácidas;
- Estável a ataques térmicos e mecânicos.

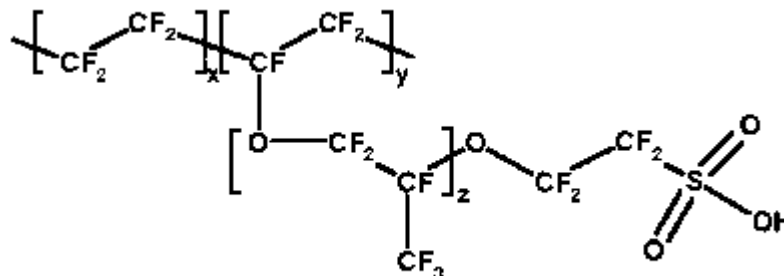


Figura 8 – Fórmula molecular do Nafion [40]

Devido a estas características, este material tal como a resina Amberlyst-15 e o carvão activado foi testado como catalisador heterogéneo na reacção de transesterificação do triacetato glicerol com o metanol.

A necessidade de conhecer quais as características dos materiais utilizados e tentar alterá-los de forma a obter características desejadas, leva a que sejam aplicadas técnicas de modificação e de caracterização. Na próxima secção são apresentadas algumas técnicas utilizadas durante a realização deste trabalho para a modificação e caracterização de carvões activados.

1.8. Técnicas de Modificação e de Caracterização

Para produzir materiais com diferentes caracteres ácido/base foram realizadas várias técnicas de modificação da química superficial dos carvões activados de partida, nomeadamente oxidação com H_2O_2 , HNO_3 e H_2SO_4 . A quantificação da química superficial introduzida nos materiais foi realizada por algumas das técnicas de caracterização descritas de seguida.

Pelo método de titulação mássica pode ser determinado o PZC, ou seja, o pH para o qual a superfície do material catalítico apresenta carga nula. Como já foi dito anteriormente, o conhecimento do PZC de um material é bastante importante, na medida que permite prever as suas características de adsorção em função do pH de solução que o contacta. No caso de termos uma solução com um pH superior ao PZC do carvão activado, este vai ficar com a sua superfície carregada negativamente (carácter ácido). Quando o pH da solução for inferior ao PZC, a superfície do carvão activado ficará carregada positivamente (carácter básico). O valor do PZC dá, assim, uma indicação qualitativa do carácter ácido/base de um carvão activado. Quanto menor for o PZC, maior será o carácter ácido do material.

O método de titulação mássica para a determinação do PZC, foi sugerido por Noh e Schwarz [41]. O procedimento consiste em contactar uma quantidade de sólido com soluções de diferentes pHs, usando soluções de HCl e NaOH para afastarem o pH e NaCl como electrólito [42]. As soluções são agitadas durante um período de tempo, sendo por fim medido o pH de equilíbrio. Outros autores utilizaram o mesmo método, com diversos tipos de electrólitos e diferentes valores de pH [37, 38, 43, 44] .

Por titulação, é possível determinar a basicidade da superfície de um sólido a partir da mistura de um ácido (por exemplo: HCl) com uma determinada quantidade de material, sendo a solução mantida num frasco durante um determinado período de tempo, sob agitação e a temperatura constante. No fim desse tempo a suspensão é decantada e o ácido remanescente na solução é determinado por titulação com uma solução de uma base (por exemplo, NaOH). A acidez pode ser determinada de forma similar, ou seja, são preparadas soluções contendo uma mistura de material com uma solução de NaOH. Para determinar a quantidade de NaOH presente na suspensão, usa-se HCl [45].

A química superficial do carvão activado é basicamente determinada a partir do carácter básico ou ácido da superfície do material catalítico. Esta química pode ser alterada aplicando tratamentos com agentes oxidantes em fase gasosa ou em solução. Estes tratamentos fixam grupos funcionais complexos (pirona, lactona, quinona, fenol, éter, ácido carboxílico, carbonilo) [46].

Um método simples e bastante utilizado para avaliar a quantidade e tipo de grupos funcionais na superfície do material catalítico é o método de Boehm. O princípio deste método assenta no facto de que uma base neutraliza somente um ácido se este tiver um pKa menor ou igual ao da referida base. Normalmente, as bases utilizadas são o bicarbonato de sódio (NaHCO_3 – pKa = 6.37), o carbonato de sódio (Na_2CO_3 – pKa = 10.25), o hidróxido de sódio (NaOH – pKa = 15.74) e o etóxido de sódio (NaOC_2H_5 – pKa = 20.58). Assim, o método de Boehm assume que o bicarbonato de sódio neutraliza ácidos carboxílicos, o carbonato de sódio neutraliza ácidos carboxílicos e lactonas, o hidróxido de sódio neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis e o etóxido de sódio reage com todos os grupos funcionais com pKa < 20.58 [47].

Existem outros métodos para caracterizar a superfície de materiais catalíticos, como por exemplo o método potenciométrico. Neste método, assume-se que os grupos presentes na superfície podem ser descritos por uma distribuição contínua, $f(\text{pKa})$ [48, 49]. Segundo Brennan *et al.*, utilizando este método de caracterização, chega-se às mesmas conclusões que as obtidas aplicando o método de titulação de Boehm.

Por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), podemos obter também informação acerca da funcionalidade da superfície do material catalítico. Esta análise baseia-se na comparação dos picos obtidos por espectroscopia na gama infravermelho dos diferentes componentes. Moreno-Castilla *et al.* [46], por análise de espectros de FTIR, verificaram que as bandas na região de 1650-1860 cm^{-1} são atribuídas aos grupos carbonilo e carboxílico. Verificaram ainda que nas bandas a 1720-1740 cm^{-1} são atribuídas ao grupo lactona e que a banda a 1720 cm^{-1} a grupos carboxílicos aromáticos ($\text{C}=\text{O}$). O estiramento dos grupos ácidos carboxílicos na estrutura aromática geralmente aparece nas bandas a 1680-1700 cm^{-1} , sendo que o número de onda é afectado pelos diferentes grupos periféricos. Por fim, a banda a 1660 cm^{-1} refere-se aos grupos quinona ou ao conjugado cetona. A presença de um estiramento na banda a 1580 cm^{-1} é observada por diferentes autores, no entanto ainda não foi identificada qual o grupo alquilo responsável por este. Pensa-se que possa ser um grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) associado a um anel aromático. A banda a 1460 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação dos grupos O-H em grupos carboxílicos e as bandas na região de 1380-1400 cm^{-1} podem ser descritas como estruturas carboxílico-carbonato ou como grupos aromáticos associados à ligação $\text{C}=\text{C}$. A partir da região de 1000-1200 cm^{-1} , é difícil descrever quais os grupos funcionais presentes na estrutura do carvão [46].

Esta técnica é bastante simples, no entanto, a avaliação quantitativa da superfície química usando FTIR é uma tarefa extremamente difícil devido à contínua absorção de fundo e à possível presença de várias estruturas de grupos funcionais simples, não associados na superfície do sólido.

2. Parte Experimental

Neste capítulo serão abordadas técnicas e procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização dos diferentes catalisadores estudados durante a realização deste trabalho, assim como nos sistemas de reacção e de análise.

Os materiais catalíticos utilizados foram as resinas Amberlyst-15 e Nafion SAC-13 e os carvões activados Norit Rox 0.8 (AC), Norit C-Gran (CG). Foram também utilizados os catalisadores homogéneos NaOH e H₂SO₄ de forma a fazer uma comparação com os catalisadores heterogéneos. As resinas foram escolhidas devido ao seu carácter ácido. Os carvões activados devido ao seu baixo custo e facilidade de modificação da sua química superficial para diferentes caracteres ácido/base.

Os carvões activados foram modificados por diferentes técnicas, nomeadamente por tratamento com peróxido de hidrogénio, com ácido nítrico e com ácido sulfúrico. A resina Amberlyst-15 foi sujeita a um tratamento em estufa de vácuo a 363 K e 17 inHg, tendo-se concluído posteriormente ser mais activa sem nenhum tratamento. A resina Nafion SAC-13 não sofreu qualquer tratamento. Todos estes materiais foram caracterizados por dois métodos distintos, pelo método de titulação mássica e pelo método de titulação ácido-base para avaliação e quantificação do seu carácter ácido.

A actividade dos catalisadores utilizados foi posteriormente avaliada através de ensaios realizados numa montagem experimental composta por um reactor batch equipado com agitação e controlador de temperatura. A análise quantitativa da produção de biodiesel foi realizada num cromatógrafo em fase gasosa equipado com um detector FID.

2.1. Técnicas de Tratamento dos Materiais Catalíticos

Nesta secção são descritas técnicas de tratamento e de modificação dos materiais catalíticos (Figura 9) utilizados na realização deste trabalho.

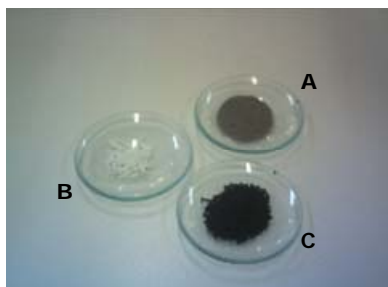


Figura 9 – Alguns materiais catalíticos utilizados. A: Amberlyst-15; B: Nafion SAC-13; C: Norit ROX 0.8

2.1.1. Tratamento da Resina Amberlyst-15

A resina Amberlyst-15 foi sujeita a um tratamento térmico em estufa de vácuo a 363 K e 17 inHg durante 3 horas, com o objectivo de promover a sua activação.

2.1.2. Tratamento com Peróxido de Hidrogénio (H_2O_2)

A modificação da química superficial do carvão activado Norit ROX 0.8 por tratamento com H_2O_2 (ACH_2O_2) foi efectuada fazendo contactar 10 g de amostra com 200 mL de solução de H_2O_2 30 wt% durante 24 horas à temperatura ambiente. De seguida a amostra foi lavada com água destilada até o seu pH ser igual a 6. Por fim, procedeu-se à secagem da amostra em estufa a 383 K durante 18 horas.

2.1.3. Tratamento com Ácido Nítrico (HNO_3)

Neste tratamento fez-se contactar 10 g de carvão activado com 200 mL de uma solução de ácido nítrico 5 M (ACHNO_3) durante 3 horas à temperatura de ebulição da solução (Figura 10). De seguida a amostra foi lavada com água destilada em refluxo à temperatura de ebulição até o seu pH igual a 6. Por fim, procedeu-se à secagem da amostra em estufa a 383 K durante 18 horas.

2.1.4. Tratamento com Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)

No tratamento com ácido sulfúrico fez-se contactar 10 g de carvão activado com 200 mL de uma solução de ácido sulfúrico 5 M a uma temperatura de 353 K durante 3 horas. De seguida a amostra foi lavada com água destilada em refluxo à mesma temperatura até pH igual a 6. No final a amostra foi levada à estufa a 383 K durante 18 horas. Este procedimento foi repetido usando uma solução de ácido sulfúrico 10 M e ácido sulfúrico concentrado. Foi também feito um estudo a uma temperatura de 423 K fazendo variar a concentração de ácido nos níveis estudados a 353 K.

A Figura 10 que se segue apresenta o esquema de montagem para o tratamento do carvão activado Norit ROX 0.8 com ácido nítrico.



Figura 10 – Instalação experimental utilizada no tratamento dos carvões activados com ácido nítrico

2.2.Caracterização dos Catalisadores

As técnicas de caracterização desempenham um papel bastante importante na compreensão dos fenómenos catalíticos e da sua relação com as diversas variáveis envolvidas no processo de preparação dos catalisadores. De seguida descrevem-se as técnicas de caracterização química utilizadas no decorrer deste trabalho.

2.2.1. Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC) dos Materiais Catalíticos

O pH para o qual a carga superficial dos materiais é nula, isto é o ponto de carga zero (PZC), foi determinado pelo método de titulação mássica [41]. Foram preparadas 5 soluções com um pH inicial variável, dependendo do tipo de material catalítico a caracterizar, usando soluções de HCl (0.01 M e 0.1 M), de NaOH (0.01 M) e NaCl (0.01 M) como electólito. Para cada pH inicial desejado, foram colocados 50 mL de solução de NaCl num erlenmeyer, sendo o valor de pH ajustado para o valor pretendido com as soluções de HCl e NaOH. De seguida foram adicionados 0.15 g de material catalítico. O pH de equilíbrio foi medido após se ter deixado as soluções em agitação durante 24 horas (Figura 11).



Figura 11 – Ensaio de titulação mássica para determinação do PZC dos materiais catalíticos usados neste trabalho

O valor do PZC dos vários materiais catalíticos estudados foi determinado fazendo traçar uma curva do pH final em função do pH inicial. O ponto de carga zero é o valor para o qual o pH final é igual ao pH inicial. A Figura 12 apresenta um exemplo para o caso do carvão activado Norit ROX 0.8 sem tratamento.

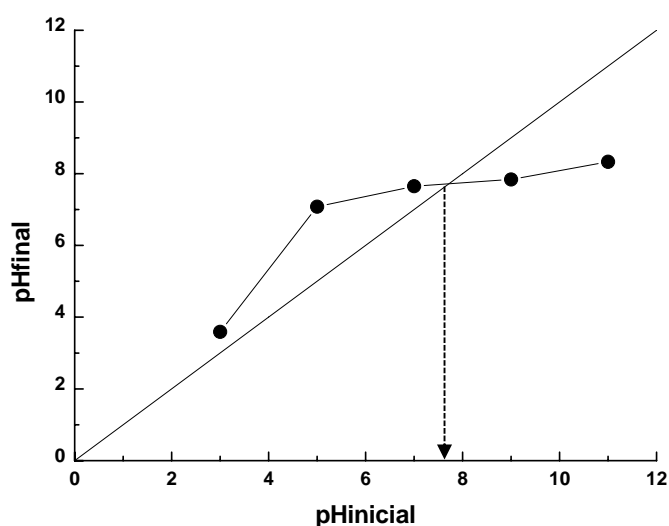


Figura 12 – Representação gráfica para determinação do PZC do carvão activado Norit ROX 0.8

O conhecimento do PZC de um material é muito útil na avaliação do carácter ácido/base do material, quanto menor o seu PZC, maior o seu carácter ácido.

2.2.2. Método de Titulação Ácido-Base

Este método permite determinar a quantidade de centros activos ácidos e básicos presentes na superfície dos materiais catalíticos. A basicidade foi determinada

adicionando 0.2 g de cada amostra de catalisador em 25 mL de solução de HCl 0.02 M. Esta suspensão foi de seguida agitada durante 48 horas à temperatura ambiente, após o qual foi filtrada, e o H^+ residual titulado com uma solução de NaOH 0.02 M. A diferença entre o número de moles de HCl presentes inicialmente na suspensão e no final permite calcular a concentração de centros activos básicos no sólido.

A quantidade de centros activos ácidos foi determinada de forma similar, onde o material catalítico foi adicionado a uma solução de NaOH 0.02 M, sendo posteriormente agitada, filtrada e titulada com uma solução de HCl 0.02 M. Para determinar o ponto de equivalência foi usado como indicador a fenolftaleína.

2.3.Sistema Reaccional

A reacção de transesterificação do triacetato de glicerol na presença de um álcool faz-se através de três reacções consecutivas e reversíveis, onde os ácidos gordos na cadeia do triglicérido se combinam com o álcool, produzindo os intermediários diacetato de glicerol e monoacetato de glicerol, ésteres saturados e o glicerol como produtos finais. As Figuras 13, 14 e 15 mostram essas reacções na presença de metanol.

A molécula de triacetato de glicerol (ver Figura 13) é uma molécula muito simples, sendo frequentemente utilizada como modelo de moléculas provenientes de gorduras (TG). Contém uma espinha dorsal polar, constituída por glicerol e três grupos éster metílico não polares [50]. Por se tratar de uma molécula com uma estrutura química simples, a identificação e a quantificação dos produtos resultantes da reacção é facilitada. Deste modo, consegue-se aumentar a exactidão na determinação da cinética da reacção, mantendo a funcionalidade química compartilhada por cada TG [30], permitindo assim avaliar experimentalmente a eficiência dos catalisadores desenvolvidos.

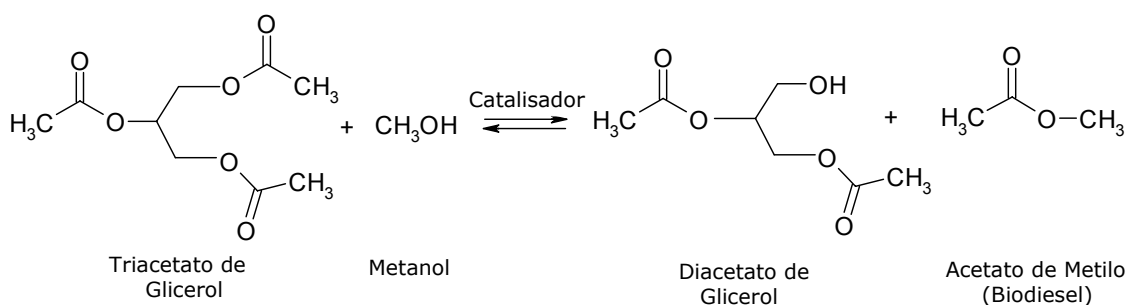


Figura 13 – Reacção intermédia envolvendo a formação de diacetato de glicerol na produção de biodiesel

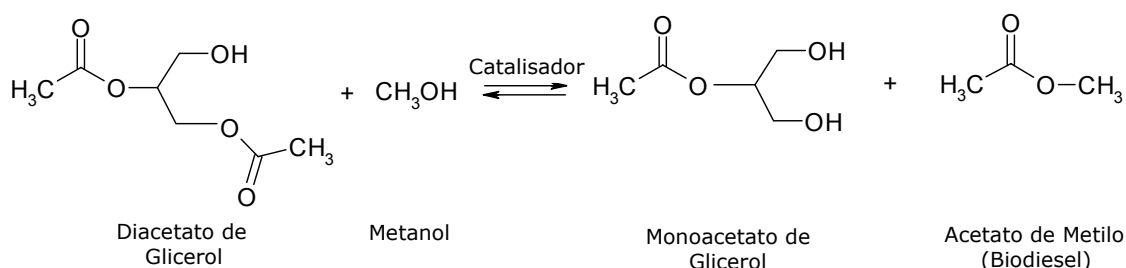


Figura 14 – Reacção intermédia envolvendo a formação de monoacetato de glicerol na produção de biodiesel

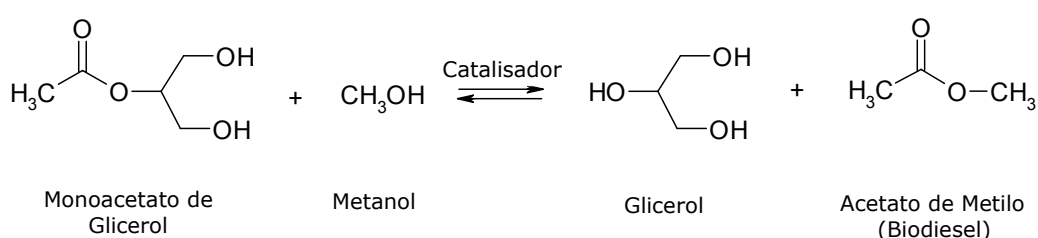


Figura 15 – Reacção intermédia envolvendo a formação de glicerol na produção de biodiesel

A estequiometria de reacção mostra que é necessário 1 mole de triacetato de glicerol e 3 moles de metanol para produzir 3 moles de biodiesel e 1 mole de glicerol. A Figura 16 mostra a reacção global de transesterificação do triacetato de glicerol com metanol.

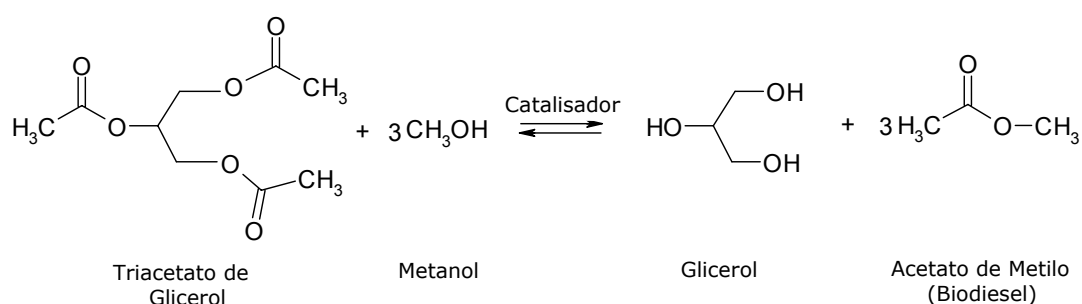


Figura 16 – Reacção global de transesterificação do triacetato de glicerol com metanol

Para determinar qual o catalisador heterogéneo mais eficiente para a produção de biodiesel por transesterificação foram realizados vários ensaios reaccionais num reactor batch (Figura 17) utilizando diferentes tipos de materiais catalíticos. Como foi referido

anteriormente, foram estudadas as resinas Amberlyst-15 e Nafion SAC-13 e os carvões activados Norit ROX 0.8 e Norit C-Gran.



Figura 17 – Reactor Batch usado nos ensaios de produção de biodiesel

Os ensaios de avaliação da eficiência catalítica dos vários materiais foram realizados a 323 K, considerando um volume de mistura de 250 mL, uma razão triacetato de glicerol:metanol de 1:6 (tal como é normalmente utilizada na reacção de transesterificação em sistemas catalíticos homogéneos) e uma concentração de catalisador de 20 g/L. No caso de ensaios realizados com catalisadores homogéneos (NaOH e H₂SO₄), a concentração de catalisador utilizada foi 0.25 g/L.

Em cada ensaio, os reagentes eram misturados nas proporções pretendidos e a mistura aquecida sob agitação contínua, até à temperatura de reacção. Uma vez estabilizada, o catalisador era adicionado, considerando-se neste instante o início da reacção. Periodicamente foram retiradas amostras do reactor, que após remoção do catalisador, e posterior filtração, foram preparadas para a análise por cromatografia em fase gasosa.

A preparação das amostras consistiu na sua diluição (200×) com etanol e adição de padrão interno (tolueno), com uma concentração final de 2.33×10^{-3} M.

2.4.Sistema de Análise

Como já foi referido anteriormente, o biodiesel é constituído por ésteres de ácidos gordos podendo ser sintetizado por uma reacção de transesterificação com álcoois de cadeia curta ou por esterificação dos ácidos gordos. A análise da composição de ácidos gordos presentes no biodiesel é um passo importante para aferir a sua qualidade.

A Cromatografia em fase gasosa (GC) é uma técnica de elevada fiabilidade, muito utilizada na separação de ácidos gordos em óleos, gorduras e ésteres. Os resultados

desta análise podem ser interpretados a partir da altura ou da área do pico da representação gráfica obtida durante a análise da amostra. As análises GC foram realizadas no cromatógrafo Varian 3800 Gas chromatograph (Figura 18), utilizando uma coluna capilar Supelcowax 10 (30m×25m×25µm) e um detector de ionização de chama (FID).



Figura 18 – Cromatógrafo em fase gasosa equipado com um detector FID

Antes de iniciar os ensaios catalíticos procedeu-se ao desenvolvimento de um método analítico capaz de identificar e separar os compostos envolvidos na análise da composição das amostras retiradas do reactor. Para tal estudaram-se diferentes programas de temperatura e diferentes valores para a razão de split do cromatógrafo. Foram encontrados como óptimos as seguintes condições:

- Detector: FID
- Gás de arraste: Hélio (He), caudal 1 mL/min
- Temperatura do injector: 250 °C
- Temperatura do detector: 250 °C
- Razão de Split: 1:100

Nestas condições, obtiveram-se os tempos de reacção de todos os componentes envolvidos no sistema reaccional (Tabela 3), injectando cada individualmente de forma a discriminar o sinal de cada um deles.

Tabela 3 – Tempo de retenção dos diferentes componentes envolvidos na análise da composição das amostras retiradas do reactor

Compostos	Tempo de Retenção (min)
Acetato de Metilo	3.07
Metanol	3.51
Etanol	3.84
Tolueno	4.46
Triacetato de Glicerol	8.15

Para quantificação do biodiesel produzido foi construída uma curva de calibração (Figura 19) com diferentes níveis de concentração de acetato de metilo (biodiesel) mantendo a concentração de tolueno constante (2.33E^{-3} M). Após preparação das soluções padrão com diferentes concentrações, as amostras foram injectadas no cromatógrafo, obtendo-se assim as áreas dos componentes injectados. Por fim representou-se a concentração de acetato de metilo vs razão área do acetato de metilo/ área do padrão interno.

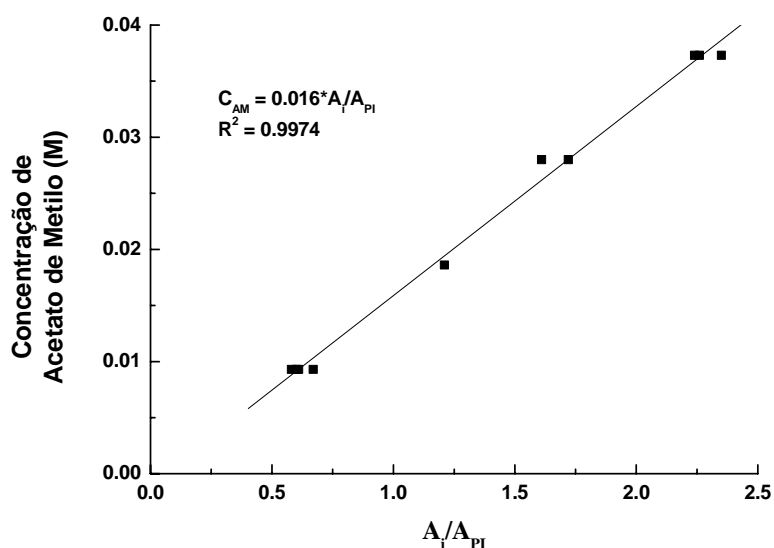


Figura 19 – Curva de calibração do acetato de metilo

Para quantificar a produção de acetato de metilo a um dado tempo t determinou-se o rendimento da reacção, calculado pela seguinte expressão:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Concentração de Acetato de Metilo no instante } t}{3 \times \text{Concentração inicial de Triacetato de Glicerol}} \times 100$$

A velocidade inicial de produção de biodiesel (normalizada pela concentração de catalisador) foi calculada por:

$$r_{AM} = \frac{dC_{AM}}{dt} \Big|_{t=0} \times \frac{1}{[Cat]} \quad (\text{mol}_{AM}/\text{h.g}_{cat})$$

Onde $\frac{dC_{AM}}{dt} \Big|_{t=0}$ representa a velocidade inicial de produção de biodiesel (em mol/h.L) e $[Cat]$ e concentração de catalisador (em g_{cat}/L).

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos na caracterização dos materiais catalíticos e nos ensaios reaccionais. Após a caracterização dos catalisadores de partida, fez-se um estudo para identificar qual o material catalítico mais activo, utilizando-se depois este para estudar as variáveis pertinentes envolvidas no sistema reaccional (temperatura, concentração de catalisador e razão molar triacetato de glicerol: metanol) com o objectivo de obter o máximo rendimento de acetato de metilo (biodiesel). Finalmente, procurou-se modificar as propriedades químicas dos carvões activados Norit ROX 0.8 e Norit C-Gran com o objectivo de os tornar activos para a reacção de produção de biodiesel.

3.1. Caracterização dos Catalisadores

O valor do PZC dos vários materiais testados inicialmente foi determinado pelo método de titulação mássica (Figura 20). Os valores obtidos para os diferentes materiais catalíticos são apresentados na Tabela 4.

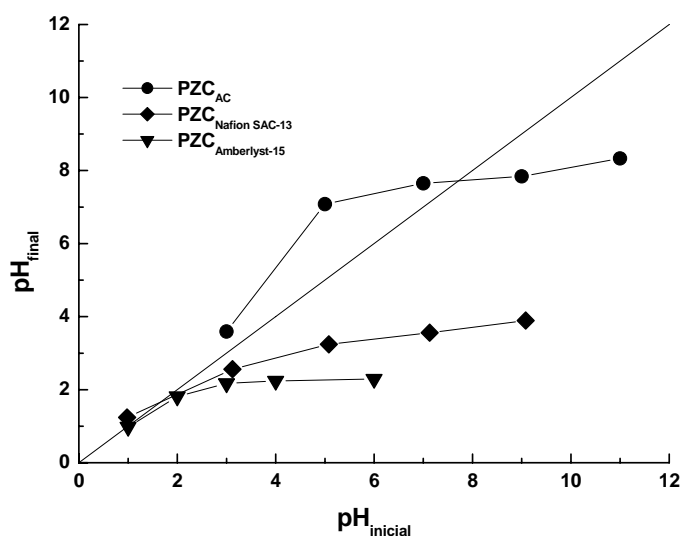


Figura 20 – Representação gráfica dos PZC's para os diferentes materiais catalíticos testados inicialmente

Tabela 4 – Valores do PZC para os diferentes materiais catalíticos testados inicialmente

	AC	CG ^a	Nafion SAC-13	Amberlyst-15
PZC	7.6	3.5	1.7	1.0

^aValor obtido a partir da ref. [45]

Da análise dos resultados obtidos verifica-se que a resina Amberlyst-15 apresenta um ponto de carga zero bastante baixo (1.0), seguido da resina Nafion SAC-13 (1.7) e por fim os carvões activados Norit C-Gran (3.5) e Norit ROX (7.6). Como veremos no próximo capítulo as resinas são activas para a produção de biodiesel por transesterificação. O acentuado carácter ácido e presença de grupos sulfónicos na superfície destes materiais são os principais factores que justificam a performance dos catalisadores. O carvão activado Norit ROX 0.8 apresenta um carácter ligeiramente básico, enquanto o Norit C-Gran é marcadamente ácido, embora não tanto como as resinas sulfónicas.

A Tabela 5 apresenta a concentração de centros activos ácidos e básicos na superfície dos diferentes materiais testados inicialmente.

Tabela 5 – Concentração de centros activos ácidos e básicos nos materiais catalíticos testados inicialmente

	AC	CG ^a	Nafion SAC-13	Amberlyst-15
Acidez (mmol/g)	0.270	0.731	1.016	3.788
Basicidade (mmol/g)	0.538	0.123	0.088	0.038

^a Valores obtidos a partir da ref. [45]

Analisando os valores da Tabela 5, confirmam-se os resultados obtidos na Tabela 4, isto é, a resina Amberlyst-15 apresenta uma elevada concentração de centros activos ácidos (3.788 mmol/g), seguida pela resina Nafion SAC-13 com uma concentração de 1.016 mmol/g. O carvão activado Norit ROX 0.8 é essencialmente básico (possui maior concentração de centros activos básicos do que ácidos) e o Norit C-Gran apresenta carácter ácido, embora menos acentuado que as resinas (concentração de 0.731 mmol/g).

Após a caracterização dos materiais catalíticos procedeu-se aos ensaios reaccionais com o objectivo de determinar qual o material catalítico mais eficiente para a produção de biodiesel por transesterificação, ou seja determinar o material que proporciona maior rendimento na produção deste biocombustível. O subcapítulo que segue apresenta os resultados obtidos nos ensaios reaccionais, assim como o estudo de alguns parâmetros que influenciam o desempenho do sistema reaccional.

3.2. "Screening" dos Catalisadores

A eficiência catalítica dos materiais Amberlyst-15, Nafion SAC-13, carvão activado Norit ROX 0.8 e carvão activado Norit C-Gran, foi avaliada na reacção de transesterificação do triacetato de glicerol com o metanol. Esta eficiência foi comparada com a obtida usando os catalisadores homogéneos NaOH e H_2SO_4 .

Após iniciar a reacção foram retiradas amostras em determinados períodos de tempo de forma a quantificar a evolução do rendimento de acetato de metilo. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 21.

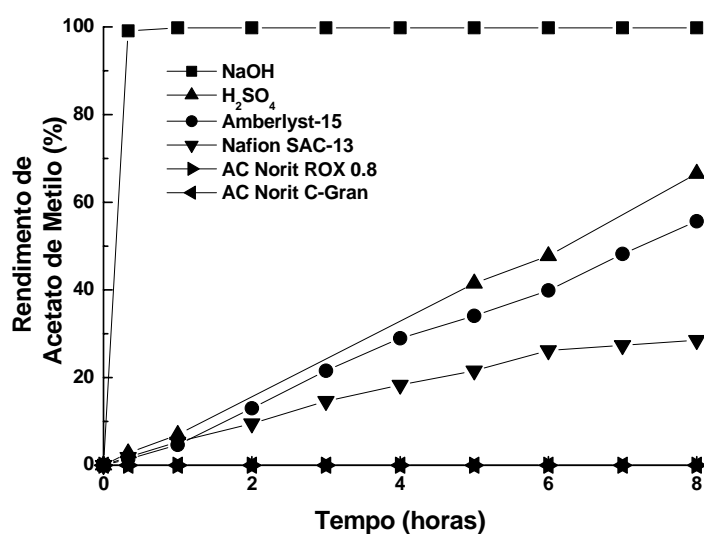


Figura 21 – Representação gráfica do rendimento de acetato de metilo obtido com a utilização de vários catalisadores

Analisando a Figura 21 verifica-se que os catalisadores homogéneos (NaOH e H_2SO_4) apresentam uma actividade catalítica superior à dos catalisadores heterogéneos. Destaca-se a actividade do catalisador NaOH, resultado esperado, pois é bem conhecido que a catálise ácida é muito lenta comparada com a catálise básica [30]. No entanto, quando o catalisador H_2SO_4 é comparado com a resina Amberlyst-15, também de carácter ácido, verifica-se que não existe uma diferença muito elevada no rendimento obtido. Daqui conclui-se que esta resina é um material promissor na produção de biodiesel, comparada com o catalisador homogéneo, uma vez que, por se tratar de um catalisador sólido, permite uma reutilização no final da reacção de transesterificação e a produção de biodiesel em processos contínuos, o que não é possível utilizando catalisadores homogéneos.

O Nafion SAC-13 mostrou uma actividade catalítica inferior à da Amberlyst-15 diferença, justificada pela presença de menor quantidade de centros activos ácidos.

Os carvões activados Norit ROX 0.8 e Norit C-Gran não mostraram qualquer actividade catalítica na produção de biodiesel, facto justificado pelo seu carácter básico (ou menos ácido no caso do Norit C-Gran) quando comparado com os outros materiais.

Resumindo, do “screening” catalítico efectuado conclui-se que a eficiência catalítica dos materiais aumenta com o aumento do carácter ácido. A resina Amberlyst-15 foi seleccionada para estudo posterior das condições de reacção definidas como óptimas.

Na Tabela 6 apresentam-se os rendimentos da reacção após 8 horas e as velocidades iniciais de produção de biodiesel para os vários materiais catalíticos testados inicialmente.

Tabela 6 – Rendimento da reacção para os diferentes materiais catalíticos

	NaOH	H ₂ SO ₄	Amberlyst -15	Nafion SAC-13	AC	CG
Rendimento (%)	100	67	56	29	0	0
r_{AM} (mmol/h.g_{cat})	2.9E ⁶	571	24.2	12.9	0	0

Analisando a Tabela 6, confirma-se que os catalisadores homogéneos (NaOH e H₂SO₄), em particular o NaOH, têm uma maior actividade. Este catalisador permite uma maior velocidade de produção inicial de acetato de metilo (2.9E⁶ mmol/h.g_{cat}), permitindo, assim, obter um rendimento de 100% em apenas 20 min.

Quando se compara o catalisador homogéneo H₂SO₄ com a resina Amberlyst-15 verifica-se que os seus rendimentos não diferem muito, 67 % e 56 % respectivamente. Contudo, a velocidade de produção inicial de acetato de metilo (571 mmol/h.g_{cat}), potenciada pelo catalisador homogéneo, é bastante elevada comparada com a Amberlyst-15 (24.2 mmol/h.g_{cat}). Esta diferença de velocidade é explicada pela baixa concentração de catalisador NaOH (0.25 g/L), relativamente à da Amberlyst-15 (20 g/L)

3.3.Otimização do Rendimento de Produção de Biodiesel usando Amberlyst-15

Após a realização dos ensaios de selecção dos catalisadores, verificou-se que a Amberlyst-15 é o catalisador heterogéneo com maior actividade pelo que foi seleccionado para estudos de optimização das variáveis envolvidas na reacção, nomeadamente a temperatura, a concentração de catalisador e a razão molar triacetato de glicerol:metanol. Nesse sentido foram realizados vários ensaios alterando cada uma das variáveis individualmente, mantendo as restantes constantes. Estudou-se também o

efeito do tratamento térmico da resina Amberlyst-15. Na Tabela 7 apresenta-se a gama de valores das variáveis estudadas.

Tabela 7 – Parâmetros estudados na reacção de transesterificação

Temperatura (K)	Concentração de catalisador (g/L)	Razão Molar (TG/Metanol)
313 - 333	10 - 30	1/3 - 1/9

Os resultados são apresentados em termos de rendimento da reacção e de velocidade inicial de produção de acetato de metilo (biodiesel).

3.3.1. Efeito do Tratamento Térmico do Catalisador

Durante o estudo tratou-se a resina Amberlyst-15 numa estufa de vácuo a 17 inHg, tal como utilizaram Lopez *et al.* [30], de forma a activar o material como catalisador para a produção de biodiesel. Na Figura 22 apresenta-se o resultado da comparação do rendimento obtido, utilizando a resina Amberlyst-15 com tratamento térmico (A15c) e sem tratamento (A15s).

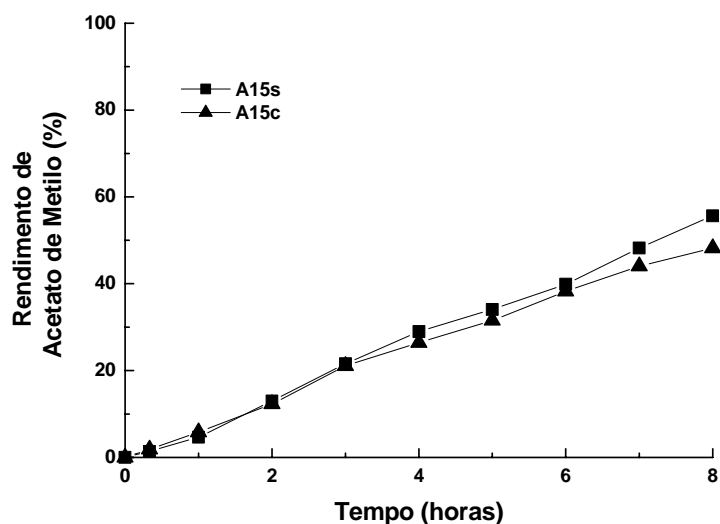


Figura 22 – Efeito do tratamento térmico do catalisador Amberlyst-15 no rendimento de produção de biodiesel

Analisando a Figura 22 verifica-se que o efeito térmico do catalisador reduz ligeiramente a actividade catalítica do material, daí se optar por usar a resina sem qualquer tratamento em estudos posteriores. A Tabela 8 apresenta os rendimentos da reacção após 8 horas e os resultados das velocidades iniciais de produção de acetato de metilo usando como catalisador a Amberlyst-15 com e sem tratamento térmico.

Tabela 8 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas e velocidade inicial de produção com o efeito do tratamento térmico do catalisador Amberlyst-15

	A15c	A15s
Rendimento (%)	48	56
r_{AM} (mmol/h g_{cat})	21.4	24.2

A partir da Tabela 8 confirma-se que a resina Amberlyst-15 apresenta maior actividade quando não é efectuado tratamento térmico. A velocidade de produção de acetato de metilo na resina sem tratamento é maior, levando à obtenção de um rendimento também maior.

3.3.2. Efeito da Temperatura da Reacção

A Figura 23 mostra a evolução do rendimento de produção de acetato de metilo ao longo do tempo nos ensaios conduzidos a diferentes temperaturas de reacção (entre 313 K e 333 K).

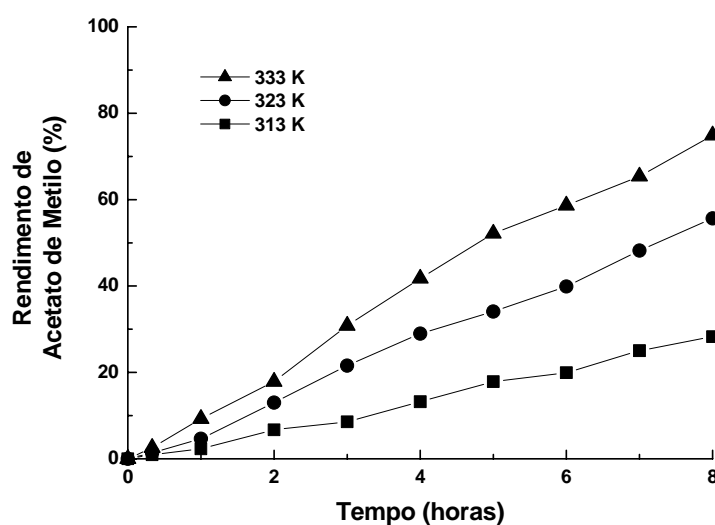


Figura 23 – Efeito da temperatura da reacção no rendimento de produção de biodiesel usando Amberlyst-15 como catalisador

Um aumento de temperatura faz com que a velocidade de reacção também aumente o que leva a rendimentos de acetato de metilo mais elevados. Na gama de temperaturas estudada, o máximo rendimento é obtido a 333 K. É de esperar que a reacção conduzida a temperaturas superiores a 333 K permita obter rendimentos superiores e com velocidades de reacção mais altas. Contudo, com o tipo de reactor utilizado nos ensaios, a utilização de temperaturas superiores a 333 K podem levar à evaporação parcial do metanol (temperatura de ebulição do metanol 338 K) dificultando a transesterificação. Podem também ocorrer, a temperaturas superiores, reacções de hidrólise, provocando a diminuição do rendimento final do éster. Daqui conclui-se que nas condições de operação a temperatura 333 K é a adequada não só pelas razões apontadas mas também por questões de poupança energética.

A Tabela 9 apresenta os resultados das velocidades iniciais de produção de acetato de metilo assim como os rendimentos de reacção após 8 horas para diferentes temperaturas.

Tabela 9 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas de reacção e velocidade de produção inicial obtidos em função da temperatura de reacção

Temperatura (K)	Rendimento (%)	r_{AM} (mmol/h g _{cat})
313	29	12.4
323	56	24.2
333	75	33.1

A partir da Tabela 9 verifica-se que o aumento de temperatura conduz a um aumento da velocidade inicial de produção de acetato de metilo, levando à obtenção de maiores rendimentos.

3.3.3. Efeito da Concentração de Catalisador

A concentração de catalisador é também uma variável importante na reacção de transesterificação. A Figura 24 apresenta a evolução do rendimento de acetato de metilo para várias concentrações de catalisador. Verifica-se que o rendimento de produção de acetato de metilo aumenta com o aumento da concentração de catalisador, devido ao facto de haver maior concentração de centros activos disponíveis para conduzir a reacção de transesterificação num dado tempo t . Na gama estudada, a concentração de catalisador que permite maior rendimento de acetato de metilo ao fim de 8 horas, é 30 g/L.

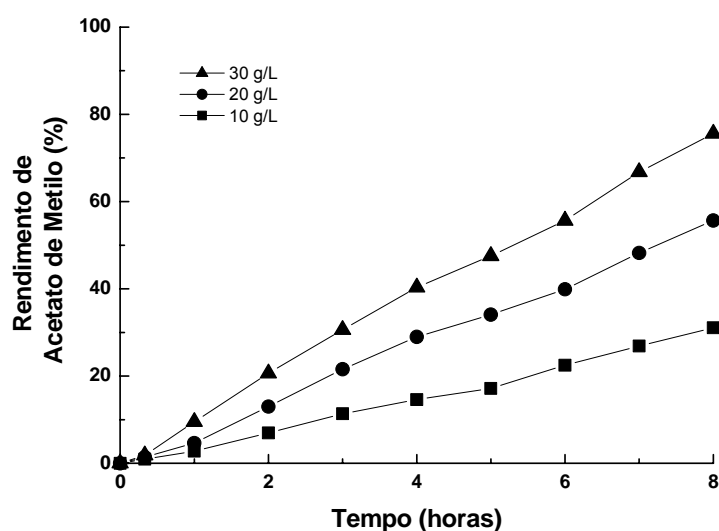


Figura 24 – Efeito da concentração de catalisador no rendimento de produção de biodiesel usando Amberlyst-15 como catalisador

Na Tabela 10 apresenta-se os rendimentos obtidos após 8 horas de reacção e as velocidades iniciais de produção de acetato de metilo.

Tabela 10 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas de reacção e velocidade de produção inicial obtidos em função da concentração de catalisador

Concentração Catalisador (g/L)	Rendimento (%)	r_{AM} (mmol/h g _{cat})
1	31	26.9
2	56	24.2
3	76	21.7

A partir da Tabela 10 verifica-se que, à medida que há um aumento na concentração de catalisador, a velocidade de produção de acetato de metilo diminui (normalizada pela concentração de catalisador), e o rendimento aumenta de 31 % para 76 %, quando a concentração de catalisador é triplicada.

Analisando a velocidade de produção inicial de acetato de metilo, verifica-se que esta diminui com o aumento da concentração de catalisador no meio reaccional. Esta observação revela a existência de uma resistência à transferência de massa entre a solução e os centros activos na superfície do catalisador.

3.3.4. Efeito da Razão Molar Triacetato de Glicerol:Metanol

Para verificar qual a proporção de reagentes ideal para a reacção de transesterificação de forma a obter o máximo de produto fez-se um estudo variando a razão entre o triacetato de glicerol e o metanol. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 25.

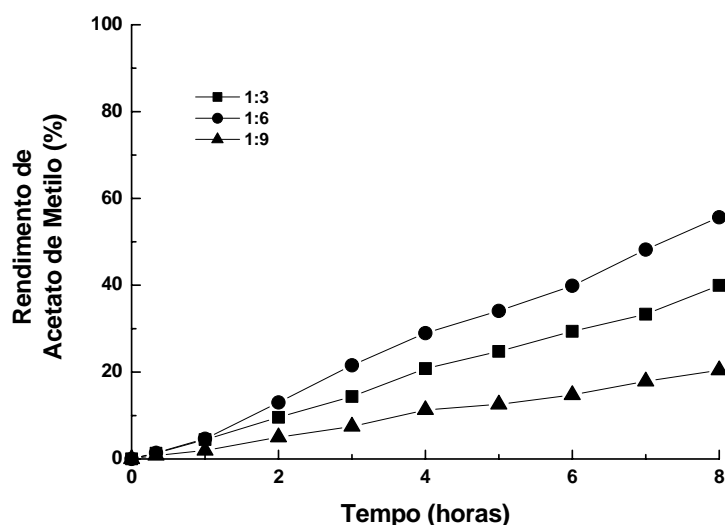


Figura 25 – Efeito da razão molar triacetato de glicerol/metanol no rendimento de produção de biodiesel usando Amberlyst-15 como catalisador

A razão molar é uma variável importante na reacção de transesterificação, a natureza reversível do processo leva a que um aumento na proporção do agente transesterificante (metanol) desloque o equilíbrio da reacção em direcção à formação de mais produto. Contudo os resultados apresentados na Figura 25 mostram que o máximo de rendimento é obtido para uma razão molar (triacetato de glicerol/metanol) de 1:6. Este resultado está de acordo com outros referidos na literatura [51], sendo justificado pelo facto de que a utilização de metanol em excesso (a partir de um determinado valor)

conduz a um aumento da solubilidade do meio reaccional de tal forma significativo, que origina um maior contacto entre o triglicérido e as moléculas do metanol. Deste modo ocorre uma estabilização do sistema fazendo com que a reacção não ocorra, provocando assim um decréscimo do rendimento da reacção.

Tabela 11 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas de reacção e velocidade de produção inicial obtidos em função da razão molar triacetato de glicerol:metanol

Razão molar	Rendimento (%)	r_{AM} (mmol/h g _{cat})
1:3	40	24.0
1:6	56	24.2
1:9	21	20.9

Da análise da Tabela 11 verifica-se que a diminuição da razão molar triacetato de glicerol:metanol de 1:3 para 1:6 conduz a um aumento do rendimento de produção de acetato de metilo após 8 horas de reacção (de 40 % para 56 %), contudo, a velocidade inicial de produção de acetato de metilo não é alterada. Quando a razão diminui para 1:9 a velocidade inicial de produção diminui (20.9 mmol/h g_{cat}), assim como o rendimento da reacção, 21 %.

3.3.5. Maximização do Rendimento de Produção de Biodiesel

Após verificar de que forma as variáveis estudadas influenciam na reacção de transesterificação, fez-se um estudo usando os valores definidos como óptimos para a produção de biodiesel. A Figura 26 apresenta o rendimento de acetato de metilo usando uma temperatura de 333 K, uma concentração de catalisador de 30 g/L e uma razão molar de triacetato de glicerol:metanol de 1:6.

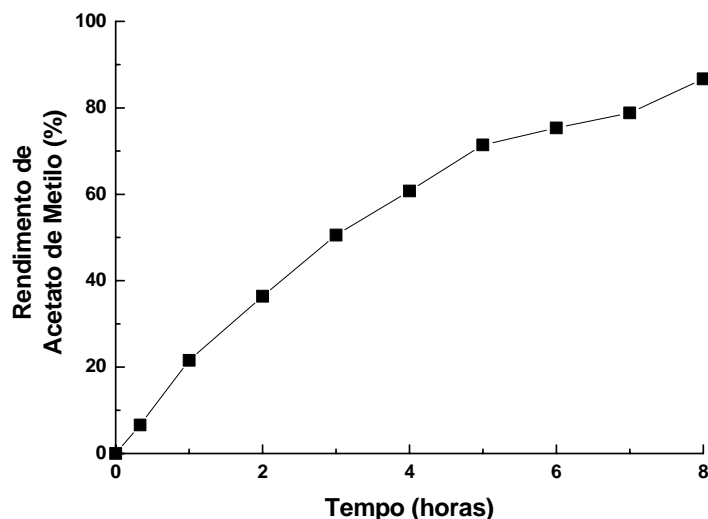


Figura 26 – Representação gráfica do rendimento de acetato de metilo obtido nas condições definidas como óptimas para a reacção de transesterificação

Analisando a figura anterior verifica-se que o rendimento máximo ao fim de 8 horas é de 87 % e a velocidade inicial de produção de biodiesel apresenta um valor de 45 mmol/h.g_{cat}). Daqui se conclui que nestas condições, se consegue obter um maior rendimento acompanhado por uma maior velocidade de produção.

3.4.Otimização das Propriedades Catalíticas dos Carvões Activados

Os carvões activados são materiais que possuem uma grande flexibilidade de manipulação das suas características químicas e texturais, podendo-se com facilidade preparar catalisadores com propriedades específicas. De referir que durante os ensaios reaccionais de selecção de catalisadores os carvões utilizados sem sofrer qualquer tratamento não apresentaram qualquer actividade. Tendo em consideração que se concluiu, nas secções anteriores, que a actividade catalítica dos materiais Amberlys-15 e

Nafion SAC-1 se deve ao seu forte carácter ácido (baixo PZC e elevada concentração de centros activos ácidos). Nesta parte do trabalho foram realizados vários tratamentos químicos aos carvões activados, utilizando peróxido de hidrogénio, ácido nítrico e ácido sulfúrico com o objectivo de obter materiais com as características desejadas.

A Tabela 12 apresenta os valores de PZC e de concentrações de centros activos ácidos e básicos obtidos após o tratamento do carvão activado Norit ROX 0.8 com peróxido de hidrogénio e ácido nítrico.

Tabela 12 – Valores de PZC, acidez e basicidade do carvão activado submetido a tratamento

	PZC	Acidez (mmol/g)	Basicidade (mmol/g)
AC	7.6	0.270	0.538
ACH₂O₂	6.8	0.393	0.513
ACHNO₃	2.0	0.841	0.113

O tratamento com peróxido de hidrogénio conduziu a um material com um carácter essencialmente básico, que quando comparado com o carvão activado sem qualquer tratamento não revela diferença significativa. Com o ácido nítrico conseguiu-se baixar o PZC para 2.0 ficando próximo do valor do PZC da Amberlyst-15 (1.0), confirmando resultados obtidos anteriormente por outros autores [42].

A alteração do carácter ácido/base dos materiais confirma-se com a concentração de centros activos na sua superfície. Analisando a Tabela 12 verifica-se que a concentração de centros activos ácidos é maior no carvão activado tratado com ácido nítrico, enquanto o carvão activado sujeito ao tratamento com peróxido de hidrogénio apresenta uma concentração de centros activos básicos superior, comparado com o carvão sujeito ao tratamento com ácido nítrico.

Após o tratamento dos carvões activados com H₂O₂ e HNO₃, estes foram avaliados na reacção de transesterificação do triacetato de glicerol com o metanol. Os resultados apresentam-se na Figura 27. Para além dos materiais apresentados na Tabela 12, foi também testado o carvão activado Norit C-Gran (CGHNO₃) (fornecido pelo Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto), tratado com ácido nítrico a 65 %.

A caracterização deste material não está disponível, contudo, tendo em consideração o facto do Norit C-Gran, não tratado, possuir um carácter marcadamente

ácido (ao contrário do Norit ROX 0.8, Tabela 5) e o tratamento efectuado ao Norit C-Gran com ácido nítrico ter sido realizado em condições mais severas que o realizado ao Norit ROX 0.8, é de esperar que apresente um valor de PZC mais baixo e uma concentração de centros activos ácidos muito mais alta que a apresentada pelo ACHNO_3 (Tabela 12).

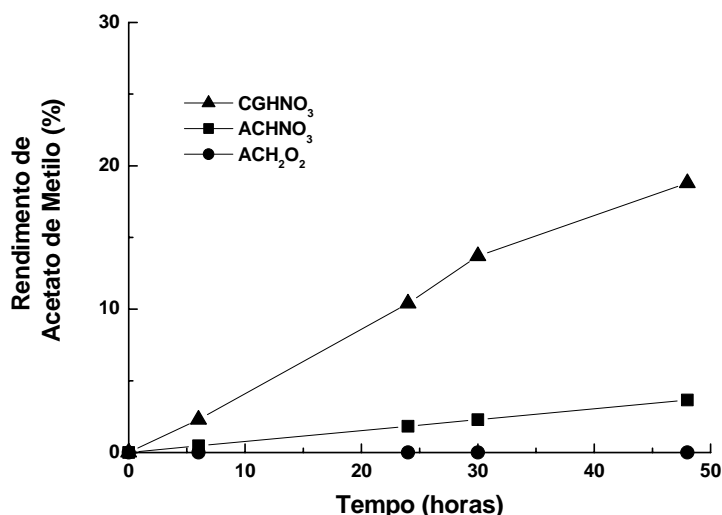


Figura 27 – Evolução do rendimento de acetato de metilo em ensaios de produção de biodiesel usando carvões activados com diferente química superficial.

Na Tabela 13 apresentam-se os rendimentos da reacção e as velocidades iniciais de produção de acetato de metilo.

Tabela 13 – Rendimento de acetato de metilo após 8 horas de reacção e velocidade de produção inicial quando catalisada por carvões activados com diferentes químicas superficiais

	Rendimento	r_{AM} (mmol/h g _{cat})
CGHNO ₃	19	1.8
ACHNO ₃	4.0	0.25
ACH ₂ O ₂	0	0

Como se pode verificar pela Figura 27, a actividade do carvão activado é bastante baixa já que se obtém rendimentos de acetato de metilo muito reduzidos quando comparados com os obtidos pelas resina sulfónicas.

Os carvões activados sem qualquer tratamento e o carvão activado Norit ROX 0.8 tratado com peróxido de hidrogénio não apresentam qualquer actividade. No entanto, é de salientar que os carvões activados tratados com ácido nítrico apresentam actividade,

apesar de baixa. O carvão activado Norit C-Gran tratado com ácido nítrico é o que apresenta um maior rendimento, 19% ao fim de 48 horas.

É amplamente conhecido da literatura que o tratamento de carvões activados com HNO_3 introduz essencialmente grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$)[45]. Em particular, deste estudo parece concluir-se que os grupos carboxílicos são os responsáveis pela actividade observada nestes materiais.

3.4.1. Introdução de Grupos Sulfónicos na Superfície do Carvão Activado

Avaliando as propriedades químicas dos materiais utilizados no “screening” de catalisadores, a Amberlyst-15 apresenta um elevado carácter ácido devido à presença de grupos sulfónicos na sua superfície. Estas características podem ser importantes para justificar a sua elevada actividade catalítica. Neste sentido, procurou-se introduzir grupos ácidos sulfónicos na superfície do carvão activado Norit ROX 0.8 por tratamento com ácido sulfúrico.

Com este estudo pretende-se verificar a importância da presença de grupos funcionais ácidos na superfície dos catalisadores, em particular de grupos ácidos sulfonados e a sua eficiência catalítica para a produção de biodiesel por transesterificação. O tratamento com ácido sulfúrico foi realizado variando a concentração e temperatura de tratamento, apresentando-se os resultados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores de PZC, acidez e basicidade do carvão activado Norit ROX 0.8 submetido a diferentes tratamentos com ácido sulfúrico

Temperatura (K)	Concentração (M)	PZC	Acidez (mmol/g)	Basicidade (mmol/g)
353	5	5.8	0.795	0.298
353	10	4.1	0.825	0.210
353	Concentrado	2.4	0.871	0.197
423	5	5.5	0.744	0.247
423	10	3.8	0.885	0.197
423	Concentrado	2.0	1.084	0.096

Analisando os valores da Tabela 14, observa-se que o PZC diminui com o aumento da concentração de ácido sulfúrico e com o aumento da temperatura de tratamento a que o carvão foi sujeito. Verifica-se que a variável que mais influência os resultados é a concentração de ácido sulfúrico usada no tratamento, uma vez que a diferença é mais

significativa quando esta é alterada para valores de concentração mais altos. O aumento da temperatura de tratamento influencia mas de forma menos significativa, o que de ponto de vista energético pode não compensar utilizar temperaturas superiores.

Relativamente à concentração de centros activos ácidos, esta aumenta no mesmo sentido que a diminuição do PZC, isto é, com o aumento da concentração do ácido sulfúrico e da temperatura usadas no tratamento. Como o objectivo era conseguir minimizar o valor de PZC e maximizar a concentração de centros activos ácidos, o carvão activado tratado a 423 K com ácido sulfúrico foi escolhido para avaliar a sua actividade catalítica. A Figura 28 apresenta o resultado da reacção de transesterificação potenciada pelo catalisador ACH_2SO_4 .

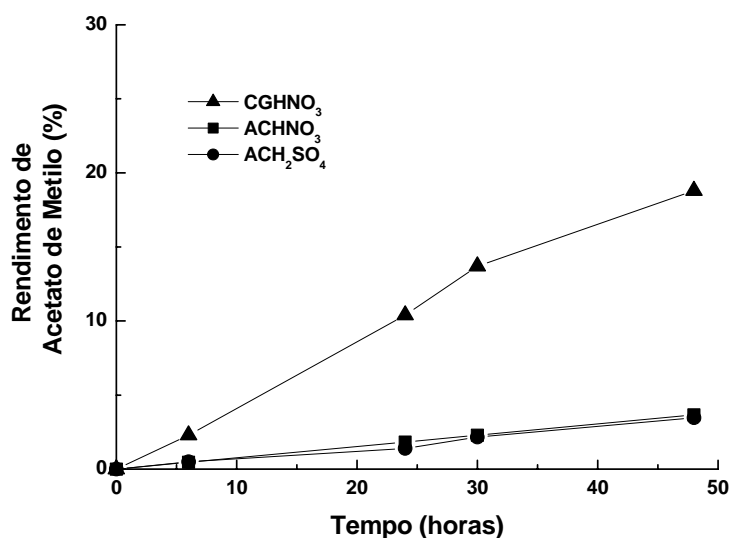


Figura 28 – Evolução do rendimento de acetato de metilo em ensaios de produção de biodiesel usando os carvões com actividade catalítica

Para visualizar a actividade catalítica do carvão activado tratado com ácido sulfúrico foi feita uma comparação com os carvões que apresentam actividade na reacção de transesterificação (Figura 28). Analisando esta figura verifica-se que o ACH_2SO_4 apresenta uma actividade idêntica ao ACHNO_3 , obtendo-se um rendimento acetato de metilo, ao fim de 48 horas, de 4 % e uma velocidade de $0.25 \text{ mmol/h.g}_{\text{cat}}$, valores muito baixos quando comparados com as resinas sulfonadas.

Da análise global dos resultados obtidos com diferentes carvões activados, verifica-se que os carvões activados tratados com ácido nítrico apresentam maior actividade que o carvão tratado com ácido sulfúrico, nomeadamente o CGHNO_3 . A presença de grupos ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$) nos carvões activados tratados com ácido nítrico parece

justificar a sua maior actividade. No entanto, a presença de grupos ácidos sulfónicos (SO_3H) é também benéfica, uma vez que as resinas sulfonadas apresentam elevada actividade.

Villacañas *et al.* [45] estudaram o tratamento com ácido nítrico e mostraram que os carvões activados depois de oxidado com este ácido apresentam na sua superfície grupos como, ácidos carboxílicos, lactonas, fenol e carbonilos, sendo que estes grupos apresentam carácter ácido, oferecendo assim um revestimento ao carvão activado com características ácidas. Estas características, como discutido anteriormente, justificam a actividade catalítica introduzida nestes materiais.

4. Conclusões

O objectivo deste trabalho consistiu no estudo de catalisadores heterogéneos com carácter ácido para a produção de biodiesel.

Inicialmente caracterizou-se a superfície de diferentes materiais catalíticos, como as resinas sulfonadas Amberlyst-15 e Nafion SAC-13, e os carvões activados Norit ROX 0.8 e Norit C-Gran. Concluindo-se que a resina Amberlyst-15 apresenta um baixo valor de PZC, seguida da resina Nafion SAC-13 e por fim os carvões activados Norit ROX 0.8 e Norit C-Gran. A concentração de centros activos ácidos na superfície das resinas foi determinada pelo método da titulação ácido/base. Através deste método verificou-se que, as resinas sulfonadas apresentam elevada concentração de centros activos ácidos, em particular a resina Amberlyst-15, quando comparadas com os carvões activados.

Após a caracterização dos materiais catalíticos procedeu-se ao "screening" de catalisadores com o objectivo de determinar qual o material que proporciona maior rendimento na produção de biodiesel. Como resultado deste estudo verificou-se que a resina Amberlyst-15 apresenta uma maior actividade catalítica, obtendo-se, portanto, um maior rendimento de acetato de metilo (biodiesel), 56 %, seguido da resina Nafion SAC-13 %. Os carvões activados não apresentaram qualquer actividade.

Estes resultados foram comparados com os catalisadores homogéneos, NaOH e H_2SO_4 , confirmando-se que estes apresentam maior actividade que os catalisadores heterogéneos estudados, em particular o NaOH. Pois quando o catalisador H_2SO_4 é comparado com a resina Amberlyst-15 a diferença na actividade é pouco significativa. O que torna a resina Amberlyst-15 mais atractiva devido à sua fácil recuperação no final da reacção.

Após se verificar que a resina Amberlyst-15 apresentava maior actividade, dentro dos catalisadores heterogéneos, foram estudados as variáveis (temperatura, concentração de catalisador e razão molar triacetato de glicerol:metanol). A partir deste estudo conclui-se que as condições que apresentam maior rendimento de acetato de metilo ao fim de 8 horas são: uma temperatura de 333 K, uma quantidade de catalisador de 3 % e uma razão molar triacetato de glicerol:metanol 1:6.

O elevado carácter ácido da resina Amberlyst-15 levou a que fossem efectuados tratamentos em carvões activados com o objectivo de modificar a sua química superficial, introduzindo grupos ácidos. Foram efectuados tratamentos com peróxido de hidrogénio e com os ácidos nítrico e sulfúrico. Como resultado destes tratamentos, obteve-se uma diminuição no valor do PZC e por consequência um aumento da concentração de centros activos ácidos na superfície dos carvões activados.

Quando os carvões activados foram testados na reacção de transesterificação, verificou-se que o carvão Norit ROX 0.8 tratado com peróxido de hidrogénio não

apresentava qualquer actividade. Contudo, os carvões tratados com os ácidos nítrico e sulfúrico apresentaram actividade, apesar de baixa. Obtendo-se rendimentos de acetato de metilo, ao fim de 48 horas de reacção, de 19 %, 4 % e 4%, para os carvões CGHNO_3 , ACHNO_3 e ACH_2SO_4 , respectivamente.

Com estes resultados verifica-se que a presença de centros activos ácidos é bastante importante, assim como a presença, não apenas de grupos sulfonados (como no caso da Amberlyst-15), mas também a presença de grupos carboxílicos.

Deste trabalho podemos concluir que os catalisadores homogéneos, em particular o NaOH , continuam a ser os que permitem maiores rendimentos de biodiesel, no entanto devido à sua dificuldade de separação e recuperação do produto final, leva a que o estudo de materiais catalíticos heterogéneos continue a ser desenvolvido, de forma a obter melhores condições na reacção de transesterificação para a produção de biodiesel.

5. Propostas de Trabalho Futuro

A realização deste trabalho permitiu retirar algumas ideias para o desenvolvimento de um trabalho futuro. De seguida apresentam-se algumas propostas:

- i) Fazer uma caracterização mais detalhada dos carvões activados utilizados na reacção de transesterificação, usando técnicas específicas de forma a determinar e quantificar quais os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais e correlacioná-los com a sua actividade catalítica.
- ii) No caso do carvão activado, uma vez que este mostrou actividade na produção de biodiesel, seria interessante tratar este material com a mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, procurando possíveis efeitos sinérgicos da presença de grupos ácidos carboxílicos e sulfónicos na superfície dos materiais, uma vez que estes se revelaram intervir positivamente na reacção de transesterificação.
- iii) Desenvolver modelos cinéticos e propor mecanismos de reacção que expliquem de que forma os centros activos presentes nos materiais catalíticos intervêm na reacção de produção de biodiesel por transesterificação.
- iv) Fazer reutilização dos materiais catalíticos utilizados, de forma a estudar a perda de actividade e a sua estabilidade na produção de biodiesel.
- v) Realizar a reacção de transesterificação com óleos vegetais comerciais e óleos alimentares usados, fazendo um estudo à viscosidade e densidade dos ésteres obtidos. Pretende-se assim comprovar a adequabilidade dos catalisadores heterogéneos em condições reais de produção.

6. Bibliografia

- [1] King Hubbert, *Nuclear Energy and the Fossil Fuels*. Shell Development Company 95, p. 20-25, 1956.
- [2] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguiñarena, M. Sánchez, M. Montes, L.M. Gandía, *Synthesis of Biodiesel with Heterogeneous NaOH/alumina Catalysts: Comparison with Homogeneous NaOH*. Chemical Engineering Journal 134, p. 123-130, 2007.
- [3] Chen H., Peng Baoxiang, Wang Dezheng, Wang Jinfu, *Biodiesel Production by the Transesterification of Cottonseed Oil by Solid Acid Catalysts*. Front. Chem. Eng. China 1, p. 11-15, 2007.
- [4] E. Mathioulakis, V. Belessiotis, E. Delyannis, *Desalination by Using alternative Energy: Review and State-of-the-Art*. Desalination 203, p. 346-365, 2007.
- [5] *DIRECTIVA 2003/30/CE do parlamento Europeu e do conselho de 8 de Maio de 2003 relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros renováveis nos transportes*.
- [6] Maria Fernanda Rosa, *Situação Actual dos Biocombustíveis e Perspectivas Futuras*. INETI - Departamento de Energias Renováveis.
- [7] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, *Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification: a review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 10, p. 248-268, 2006.
- [8] W. Korbitz, *Biodiesel Production in Europe and North America, an Encouraging Prospect*. Austrian Biofuels Institute P.O. Box 97, A - 1014 Vienna, Austria, Renewable Energy 16, p. 1078-1083, 1999.
- [9] Anton A. Kiss, Alexandre C. Dimian, Gadi Rothenberg, *Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production - Towards Sustainable Energy*. Adv. Synth. Catal 348, p. 75-81, 2005.
- [10] Nabi, M.N., M.S.S. Akhter, M.Z. Mhia, *Improvement of Engine Emissions with Conventional Diesel Fuel and Diesel-Biodiesel Blends*. Bioresour. Technol. 97, p. 372-378, 2006.
- [11] Ayhan Demirbas, *Recent Developments in Biodiesel Fuels*. International Journal of Green Energy 4, p. 15-26, 2007.
- [12] Yusuf Chisti, *Biodiesel from Microalgae*. Biotechnology Advances 25, p. 295-306, 2007.
- [13] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, *Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10, p. 248-268, 2006.
- [14] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, *Possible Methods for Biodiesel Production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11, p. 1300-1311, 2007.

- [15] Karaosmanoglu F., Beker U. G, *Used Oil as a Fuel Oil Alternative*. Energy Sources: Journal of Extraction, Conversion and the Environment 1996.
- [16] Kusdiana D., Saka S., *Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuels as Treated in Supercritical Methanol*. Fuel 80, p. 2001.
- [17] Freedman B, *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*. J. Am. Oil Chem. Soc. 61, p. 1638-1643, 1984.
- [18] Mangesh G. Kulkarni, Ajay K. Dalai, *Waste Cooking Oil - An Economical Source for Biodiesel: A Review*. Ind. Eng. Chem. Res. 45, p. 2901-2913, 2006.
- [19] Sandro Froehner, Juliana Leithold, Luiz Fernando Lima Júnior, *Transesterification of Vegetable Oils: Characterization by Thin-layer Chromatography and Density*. Química Nova 30, p. 2016-2019, 2007.
- [20] Weisz Pb, Haag Wo, Rodewald Pg., *Catalytic Production of High-Grade Fuel (Gasoline) from Biomass Compounds by Shape-Selective Catalysis*. Science 1979.
- [21] Beynese, R. Cornelis, Hinnekens, Herve, Martens, Julien, US Patent 5, p. 457-508, 1996.
- [22] G.J. Suppes, K. Bockwinkel, S. Lucas, J.B. Mason, J.A. Heppert, *Calcium Carbonate Catalyzed Alcoholysis of Fats and Oils*. J. Am. Oil Chem. Soc 78, p. 139-145, 2001.
- [23] Galen J. Suppes, Mohanprasad A. Dasari, Eric J. Daskocil, Pratik J. Mankidy, Michael J. Goff, *Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts*. Applied Catalysis A: General 257, p. 213-223, 2004.
- [24] Hak-Joo Kima, Bo-Seung Kanga, Min-Ju Kima, Young Moo Park, Deog-Keun Kimb, Jin-Suk Lee, Kwan-Young Lee, *Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst*. Catalysis Today 93-95, p. 315-320, 2004.
- [25] T. Yamaguchi, J.H. Zhu, Y. Wang, Chem. Lett. 26, p. 989, 1997.
- [26] J.H. Zhu, Y. Wangy. Chun, *Dispersion of Potassium Nitrate and the Resulting Basicity on Alumina and Zeolite NaY*. Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions 94, p. 1163, 1998.
- [27] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts*. Journal of Catalysis 173, p. 315-321, 1998.
- [28] Wenlei Xie, Haitao Li, *Alumina-supported Potassium Iodide as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 255, p. 1-9, 2006.
- [29] Kiyotaka Nakajima, Michikazu Hara, *Environmentally Benign Production of Chemicals and Energy Using a Carbon-Based Strong Solid Acid*. J. Am. Ceram. Soc. 90, p. 3725-3734, 2007.

- [30] Dora E. López, James G. Goodwin Jr., David A. Bruce, Edgar Lotero, *Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid and Base Catalysts*. Applied Catalysis A: General 295, p. 97-115, 2005.
- [31] Guoqing Guan, Katsuki Kusakabe, Nozomi Sakurai, Kimiko Moriyama, *Rapid Synthesis of Biodiesel Fuels at Room Temperature in the Presence of Dimethyl Ether*. Chemistry Letters 9, p. 434-437, 2007.
- [32] Peter A. Thrower, *Chemistry and Physics of Carbon; Department of Material Science and Engineering the Pennsylvania State University*. Copyright © Marcel Dekker, Inc. 1998.
- [33] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts*. Applied Catalysis A: General 173, p. 259-271, 1998.
- [34] Francisco Rodríguez Reinoso, *The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis*. Carbon 36, p. 159-175, 1998.
- [35] Francisco Rodríguez Reinoso, *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. ed. J. W. de Patrick. Edward Arnold, London 253, 1995.
- [36] S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Halliop, J. A. F. Macdonald, *Acidic and Basic Sites on the Surface of Porous Carbon*. Carbon 35, p. 1361-1366, 1997.
- [37] Helder Teixeira Gomes, *Oxidação Catalítica por Via Húmida de Poluentes Orgânicos*. Universidade do Porto, FEUP 27-29, 2002.
- [38] Shaobin Wang, G. Q. (Max) Lu, *Effects of Acidic Treatments on the Pore and Surface Properties of Ni Catalyst Supported on Activated Carbon*. Carbon 36, p. 283-292, 1998.
- [39] M. B. Coutinho Fernanda, Maria Luz Aponte, Celina C. R. Barbosa, Valéria G. Costa, Elizabeth R. Lachter, David Tabak, *Resinas Sulfônicas: Síntese, Caracterização e Avaliação em Reações de Alquilação*. Departamento de Processos Químicos, UERJ e IMA, UFRJ.
- [40] [Http://En.Wikipedia.Org/Wiki/Nafion](http://En.Wikipedia.Org/Wiki/Nafion).
- [41] Noh Js, Schwarz Ja., *Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration*. Journal of Colloid and Interface Science 130-157, 1990.
- [42] Francisco Villacañas, Manuel Fernando R. Pereira, José J.M. Órfão, José L. Figueiredo, *Adsorption of Simple Aromatic Compounds on Activated Carbons*. Colloid and Interface Science 293, p. 128-136, 2005.
- [43] Shaobin Wang, Z.H. Zhua, Anthony Coomes, F. Haghseresht, G.Q. Luc, *The Physical and Surface Chemical Characteristics of Activated Carbons and the Adsorption of Methylene Blue from Wastewater*. Journal of Colloid and Interface Science 284, p. 440-446, 2005.

- [44] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques*. Carbon 37, p. 1215-1221, 1999.
- [45] J.J.M. Orfao, A.I.M. Silva, J.C.V. Pereira, S.A. Barata, I.M. Fonseca, P.C.C. Faria, M.F.R. Pereira, *Adsorption of a Reactive Dye on Chemically Modified Activated Carbons-Influence of pH*. Journal of Colloid and Interface Science 296, p. 480-489, 2006.
- [46] C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marín, *Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation*. Carbon 38, p. 1995-2001, 2000.
- [47] John K. Brennan, Teresa J. Bandosz, Kendall T. Thomson, Keith E. Gubbins, *Water in Porous Carbons*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187-188, p. 539-568, 2001.
- [48] A. Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J. A. Schwarz, *Surface Acidity of Carbons Characterized by their Continuous pK Distribution and Bohem Titration*. Carbon 35, p. 83-84, 1997.
- [49] J. Jagiello, Teresa.J. Bandosz, Karol Putyera, James A. Schwarz, *Determination of Proton Affinity Distributions for Chemical Systems in Aqueous Environments Using a Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation*. Journal of Colloid and Interface Science 172, p. 341-346, 1995.
- [50] D.G. Papageorgiou, I.N. Demetropoulos, I.E. Lagaris, P.T. Papadimitriou, *How Many Conformers of the 1,2,3-Propanetriol Triacetate are Present in Gas Phase and in Aqueous Solution*. Tetrahedron 52, p. 677-686, 1996.
- [51] S. Chongkhong, C. Tongurai, P. Chetpattananondh, C. Bunyakan, *Biodiesel Production by Esterification of Palm Fatty Acid Distillate*. Biomass and Bioenergy 31, p. 563-568, 2007.

Anexo

De seguida apresentam-se os reagentes e materiais utilizados durante a realização do trabalho, assim como alguns dados obtidos na caracterização dos materiais catalíticos

Tabela A1 – Reagentes utilizados neste trabalho e respectiva pureza

Reagentes	Produtor	Pureza
Triacetato de Glicerol	Alfa Aesar GmbH & Co kg	99%
Acetato de Metilo	Alfa Aesar GmbH & Co kg	99%
Metanol	Alfa Aesar GmbH & Co kg	99%
Etanol	Alfa Aesar GmbH & Co kg	99%
Tolueno	VWR International	99%
Peróxido de Hidrogénio	VWR International	30%
Ácido Nítrico	VWR International	65%
Ácido Sulfúrico	VWR International	95%
AC Norit ROX 0.8	Norit Nederland B.V.	-
AC Norit C-Gran	Norit Nederland B.V.	-
Amberlyst-15	Alfa Aesar GmbH & Co kg	-
Nafion SAC-13	Sigma-Aldrich	-

A. Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC)

Tabela A2 – Dados referentes à caracterização do PZC da resina Amberlyst-15

pH_{inicial}	1.05	2.02	3.04	4.04	6.01
pH_{final}	0.98	1.81	2.17	2.24	2.29

Tabela A3 – Dados referentes à caracterização do PZC da resina Nafion SAC-13

pH_{inicial}	0.98	3.12	5.08	7.13	9.08
pH_{final}	1.24	2.56	3.24	3.56	3.89

Tabela A4 – Dados referentes à caracterização do PZC do AC Norit ROX 0.8

pH_{inicial}	3.01	5.03	7.04	8.98	11.01
pH_{final}	3.59	7.08	7.65	7.84	8.33

Tabela A5 – Dados referentes à caracterização do PZC do AC Norit ROX 0.8 sujeito a tratamento com Peróxido de Hidrogénio

pH_{inicial}	2.98	5.04	7.00	9.02	11.04
pH_{final}	3.36	6.54	6.8	7.2	8.26

Tabela A6 – Dados referentes à caracterização do PZC do AC Norit ROX 0.8 sujeito a tratamento com Ácido Nítrico

pH_{inicial}	1.44	3.12	4.94	7.12	8.95
pH_{final}	1.61	2.81	3.12	3.16	3.22

Tabela A7 – Dados referentes à caracterização do PZC do AC Norit ROX 0.8 sujeito a tratamento com Ácido Sulfúrico concentrado a 423 K

pH_{inicial}	1.37	3.11	5.18	7.04	8.98
pH_{final}	1.45	3.02	4.00	4.28	4.45

B. Método de Titulação Ácido-Base**Tabela A8** – Dados referentes à determinação da basicidade dos materiais catalíticos

	Amberlyst-15	Nafion SAC-13	ACHNO₃	ACH₂O₂	AC
V_{HCl} (mL)	20	20	20	20	20
V_{NaOH} (mL)	19.7	19.3	19.1	15.9	15.7

Tabela A9 – Dados referentes à determinação da acidez dos materiais catalíticos

	Amberlyst- 15	Nafion SAC-13	ACHNO₃	ACH₂O₂	AC
V_{NaOH} (mL)	20	20	20	20	20
V_{HCl} (mL)	7.8	11.7	13.2	16.8	17.8

Tabela A10 – Dados referentes à determinação da basicidade do carvão activado Norit ROX 0.8 tratado com ácido sulfúrico

Temperatura (K)	Concentração (M)	V_{HCl} (mL)	V_{NaOH} (mL)
353	5	20	17.6
353	10	20	18.3
353	Concentrado	20	18.4
423	5	20	18.0
423	10	20	18.4
423	Concentrado	20	19.2

Tabela A11 – Dados referentes à determinação da acidez do carvão activado Norit ROX 0.8 tratado com ácido sulfúrico

Temperatura (K)	Concentração (M)	V_{NaOH} (mL)	V_{HCl} (mL)
353	5	20	13.6
353	10	20	13.3
353	Concentrado	20	12.9
423	5	20	14.0
423	10	20	12.8
423	Concentrado	20	11.2

De seguida apresenta-se um exemplo de cálculo dos centros activos ácidos e básicos

Exemplo de cálculo para o Carvão ativado Norit ROX 0.8:

Centros activos ácidos:

[HCl] = 0.02 M (solução titulante)

[NaOH]₀ = 0.02 M (Concentração inicial de NaOH)

Volume de NaOH = 20 mL (solução a titular)

Volume de HCl gasto = 17.8 mL

$$C_{H^+} \times V_{HCl} = C_{OH^-} \times V_{NaOH}$$

$$0.02 \times 17.8 \times 10^{-3} = C_{OH^-} \times 20 \times 10^{-3} = C_{OH^-} = 0.0178 \text{ M}$$

Obtemos então, uma concentração final na solução de iões OH⁻ 0.0178 M.

$$[\text{Centros activos ácidos}] = \frac{(C_{NaOH} - C_{OH^-}) \times 25 \times 10^{-3}}{m_{cat}}$$

$$[\text{Centros activos ácidos}] = \frac{(0.02 - 0.0178) \times 25 \times 10^{-3}}{0.2039} = 0.270 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

A concentração de centros activos ácidos na superfície do carvão ativado Norit ROX 0.8 é de 0.270 mmol/g.

Centros básicos:

[NaOH] = 0.02 M (solução titulante)

[HCl]₀ = 0.02 M (Concentração inicial de HCl)

Volume de HCl = 20 mL (solução a titular)

Volume de NaOH gasto = 15.7 mL

$$C_{H^+} \times V_{HCl} = C_{OH^-} \times V_{NaOH}$$

$$C_{H^+} \times 20 \times 10^{-3} = 0.02 \times 15.7 \times 10^{-3} = C_{H^+} = 0.0157 \text{ M}$$

Obtemos uma concentração final na solução de íões H^+ 0.0178 M.

$$[\text{Centros activos básicos}] = \frac{(C_{HCl} - C_{H^+}) \times 25E^{-3}}{m_{cat}}$$

$$[\text{Centros activos básicos}] = \frac{(0.02 - 0.0157) \times 25E^{-3}}{0.20} = 0.538 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

A concentração de centros activos básicos na superfície do carvão activado Norit ROX 0.8 é de 0.538 mmol/g.

Nota: No caso da resina Amberlyst-15, para o cálculo dos centros activos ácidos, foi necessário preparar uma solução de NaOH 0.05 M. Devido à grande quantidade de centros activos ácidos não foi possível determinar com uma concentração de NaOH 0.02 M, tal com foi utilizada nos restantes materiais catalíticos.